ÜBER EISENCYANIDE.

Ueber Eisencyanide.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOCTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Ludwig Gerstacker**

aus **Bayreuth.**

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 1912.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Augsburg 1912.

Buchdruckerei Heinrich Vogel.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Eibner, welcher die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit dem größten Interesse und stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0037

Die vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Eibner, welcher die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit dem größten Interesse und stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Eibner, welcher die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit dem größten Interesse und stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Eibner, welcher die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit dem größten Interesse und stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle dem Vorstand der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Eibner, welcher die Arbeit anregte und mir bei der Ausführung mit dem größten Interesse und stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Verwendete Literatur:

H. Kopp, Geschichte der Chemie.

Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

E. Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie.

G. Schultz, Lehrbuch der chemischen Technologie.

Mierzinski, Handbuch der Farbenfabrikation, Wien 1898.

H. Church, The Chemistry of Paints and Pigments, London 1901.

E. J. Parry und J. H. Coste, The Chemistry of Pigments 1902.

J. M. Eder, Geschichte der Photographie 3. Aufl. Halle 1905.

J. Bersch, Die Malerfarben und Malmittel, Wien 1905.

A. Munkert, Die Normalfarben, Stuttgart 1905.

J. M. Eder, Photochemie 3. Aufl., Halle 1906.

Ch. Chérix, Etude sur les Bleus de Prusse industrielles, Lausanne 1908.

G. Zeer und R. Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation 2. Aufl., Berlin 1908.

Fr. Linke, Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel 2. Aufl., Stuttgart 1908.

Church-Ostwald, Farben und Malerei, München 1908.

L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses Dresden 1910.

A. Eibner, Anorganische Farbstoffe in der 6. Aufl. von Lunges Chemisch Technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1911.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Teil. Ueber technische Pariserblaue 7

1. Historisches 7

2. Technische Darstellung der Cyaneisenblaue 9

3. Nomenklatur und Zusammensetzung der Handelsprodukte von Berlinerblau 12

4. Lichtechtheit der Pariserblaue 14

5. Zinkweißechtheit der Pariserblaue 17

Experimenteller Teil 18

A. Belichtungsversuche mit Handelsprodukten von Pariserblauen etc. 18

B. Einfluß der Wassergehalte der technischen Berlinerblaue auf ihre Lichtechtheit 23

C. Einwirkung des Glyzerins 28

D. Verhalten der ausgebleichten und im Dunkeln wieder zurückgegangenen Pariserblaumischungen beim Wiederbelichten 29

E. Verhalten von Oelaufstrichen der Mischungen von Pariserblau mit Zinkweiß und Bleiweiß im Lichte 30

F. Chemismus der Lichtreaktion des Zinkweißes auf Pariserblaue etc. 34

G. Einfluß der Wasser- und Kaligehalte auf die Zinkweißechtheit der technischen Cyaneisenblaue im Lichte . 37

II. Teil. Ueber Turnbullsblau und Berlinerblau . . . 59

Einleitung 59

Experimenteller Teil 67

A. Lichtwirkung auf Berlinerblau bezw. Turnbullsblau . . 67

1. Verhalten frisch gefällten Turnbullsblaues im Lichte . . 68

2. Verhalten längere Zeit ausgwaschener oder erhitzter Turnbullsblaue im Lichte 73

B Verhalten der Turnbullsblaue gegen Zinkoxyd 74

Anhang. Ueber andere Cyaneisenfarbstoffe 81

Einleitung.

Die in Deutschland seit ca. 30 Jahren aufgenommenen Versuche zur Bereitstellung einwandfreier Malmaterialien knüpfen an die zu Ende des 18. Jahrhunderts in England begonnenen Prüfungen der Aquarellfarben auf ihre Dauerhaftigkeit an. Die Bestrebungen, die Qualität der Malerfarben zu verbessern, haben aber dann besonders in Deutschland Fuß gefaßt und man begann nun im letzten Drittel des 19. Jahrhunderts die Ursachen der verminderten Brauchbarkeit einer größeren Anzahl dieser Farbstoffe wissenschaftlich zu erforschen. Es ergaben sich im wesentlichen zwei Ursachen derselben, die Praxis der Fälschung und Verfälschung. Daneben war man auf die schädliche Wirkung einer Reihe von Zusätzen aufmerksam geworden, die aus technischen Gründen zu den Farbstoffen gemacht werden und fand schließlich in bestimmten technischen Verunreinigungen weitere Ursachen der Verschlechterung dieser Fabrikate.

Die Fachliteratur bietet in den meisten der beiden letzteren Fälle keinen genügenden Anhalt für die Forschung, da die Fabrikationsmethoden nicht genau genug bekannt gegeben werden. Man war daher genötigt, die Analyse der Handelsprodukte aufzunehmen, um die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der aus dem Verhalten derartiger Farbstoffe gezogenen Schlüsse kontrollieren zu können.

Ein Beispiel wie wenig in manchen Fällen die Literatur über die Fabrikationsmethoden besonders von mineralischen Malerfarbstoffen Aufschluß gibt, ist die des Kadmiumgelbes. Fast alle Lehrbücher der Farbenfabrikation bezeichnen die Malerfarbe Kadmiumgelb als chemisch reines Kadmiumsulfid, obwohl schon durch die Abhandlung von Follenius [1]) be-

[1]) Zeitschrift f. anal. Chemie **13** 411.

kannt ist, daß chemisch reines Kadmiumsulfid weder fabrikatorisch, noch im Laboratorium durch Fällung von Kadmiumsalzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden kann, sondern stets geringe Mengen derjenigen Kadmiumsalze adsorbiert enthält, aus welchen es gefällt ist.

Seit etwa 25 Jahren sind die Urteile über die Lichtbeständigkeit der Kadmiumgelbe sehr schwankend geworden. Während die mittleren und dunklen Sorten sich als sehr widerstandsfähig erwiesen, zeigten die hellen und hellsten geringe Lichtechtheit. Diese Beschleunigung war anfangs nicht erklärbar, da wie erwähnt alle Lehrbücher und ein Teil derselben bis in die neueste Zeit hinein sämtliche Sorten von Kadmiumgelb und Orange als reines CdS bezeichneten. Erst im Jahre 1887 trat Georg Buchner[1]) mit der Beobachtung auf, daß die chemische Zusammensetzung dieser Handelsprodukte sehr variiere, deren Richtigkeit von A. W Keim, Lettenmeyer und zuletzt durch A. Eibner[2]) erwiesen wurde.

Die in den 80er Jahren von Frankreich aus importierten und in der Folge auch in Deutschland fabrizierten hellsten Kadmiumgelbe (Kadmiumgelb, Citron) enthielten neben Kadmiumsulfid noch Zinksulfhydrat. Dann folgte die Fabrikation von Kadmiumfarben, die Kadmiumoxalat bzw. Kadmiumkarbonat als Substrate enthalten. Nur diese Sorten und nicht die aus technisch reinem CdS bestehenden zeigen die erwähnte geringe Lichtechtheit. Die erwähnten Zusätze zu diesen Farben wurden nun anfangs als Verfälschungen betrachtet. Es ist durch die ausgedehnten Versuche von Follenius (l. c.), von Klobukov[3]) und anderem bekannt, daß das Kadmiumsulfid ähnlich dem Quecksilberoxyd[4]) und anderen Farbstoffen die Eigenschaft besitzt, je nach der Korngröße verschiedene Färbungen zu zeigen und daß es

[1]) Chem. Ztg. **11** 1087 1107.
[2]) Farben-Ztg. 13 Jahrgg. **43** 1511 **44** 1549.
[3]) Journal f. prakt. Chemie **39** 412.
[4]) W. Ostwalds Zeitschr. f. phys. Chem. **18** 159 (1895) **34** 495 (1900)

nicht möglich ist, die Fabrikation so zu leiten, um das der geringsten Korngröße entsprechende hellste Kadmiumgelb (Zitron) in haltbarem Zustande zu erhalten, wenn man von löslichen Kadmiumsalzen ausgeht. Da jedoch diese Nüancen in der Praxis verlangt werden, so sah sich die Fabrikation gezwungen, sie auf die genannte Weise herzustellen. Diese hellen und hellsten Kadmiumgelbe stellen also technisch unreines oder versetztes Kadmiumsulfid dar, dessen Fabrikationsart durch die Forderung der Erzielung der hellsten Nüance bedingt ist. Daß diese Art der Darstellung die Lichtechtheit des reinen Kadmiumsulfides herabsetzt, ist eine üble aber unvermeidliche Folge dieser Fabrikationsmethode.

Durch diese und andere Entdeckungen begann die Frage der Feststellung von Verfälschungen bei Malerfarbstoffen in ein neues Stadium zu treten. Man hatte zu unterscheiden, ob betrügerische Absicht vorlag, oder Fälle, in welchen die Zusätze zur Erzielung eines bestimmten Zweckes gemacht werden müssen. Hiemit war auch die Frage der schädlichen Wirkung der technischen Verunreinigungen bei Farbstoffen aufgerollt, so jene des Bleizuckers im Bleiweiß, des Schwefels oder Quecksilbers im Zinnober, der Borsäure im Guignetgrün [1]) etc. Es ergaben sich hier für die Forschung interessante Ausgangspunkte. Von letzterem Farbstoff wies A. Eibner nach, daß er neben Borsäure als technische Verunreinigung ein Gemenge eines Hauptbestandteiles des grünen halbdeckenden Partialhydrates des Chroms mit Chrommetaborat und Chromsesquioxydes ist, Bestandteile die nicht als technische Verunreinigungen gelten können, da ihre Entstehung bei der Fabrikation nicht verhindert werden kann.

Es ist unzweifelhaft, daß diese Art der Forschung viel dazu beitragen kann, die Anschauungen über zulässige oder unzulässige, schädliche oder nicht schädliche Nebenbestandteile oder Zusätze bei fabrikatorisch hergestellten Malerfarbstoffen zu klären.

Einer der Farbstoffe, bei welchem in erster Linie die Klärung dieser Verhältniße notwendig erschien, ist das Berliner-

---

[1]) A. Eibner, Farb.-Ztg. 15. Jahrgg. **45** 2106 u. folgende.

Blau oder, wie der in Deutschland gebräuchliche Handelsname lautet, das Pariserblau. Auch bei diesen Farbstoffen gibt wie beim Kadmiumgelb die ältere und teilweise die neueste Literatur keinen sicheren Ausgangspunkt für die richtige Lösung des Problems.

Nach den älteren und teilweise neuesten Literaturangaben bestehen die in Deutschland Berlinerblau, in England und Frankreich Preußischblau genannten Farbstoffe aus dem Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Nachdem schon Fr. Selmi im Jahre 1847 darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die Lösungen der wasserlöslichen Preußischblaue keine wahren Lösungen sind und sie als „Pseudolösungen" bezeichnet hatte,[1]) wurde von Williamson (On the Blue Compounds of Cyanogen and Jron) ein hoher Wassergehalt gefunden.

Es war hiemit gezeigt, daß diese Verbindungen ähnlich wie dies von Kadmiumsulfid, Guignetgrün (Eibner) und anderen Farbstoffen bekannt wurde zu den Kolloiden gehören, daß sie also nicht der theoretischen Formel $Fe_7 (CN)_{18}$ entsprechen. In der Folge wurde dann von Williamson, Parry und Coste, Cherix und anderen gezeigt, daß sämtliche technische Pariserblaue kalihaltig sind und außerdem von H. Skraup [2]), daß das wasserlösliche Berlinerblau der Formel $Fe_2 Cy_{12} Fe_2 K_2$ entspricht. Da nicht alle Handelsprodukte von Pariserblau in Wasser ganz unlöslich sind, nimmt Church [3]) in diesen Blauen einen Gehalt an dem kalihaltigen wasserlöslichen Blau an.

Es entstanden nun die Fragen, ob 1. die Wasser- und

---

[1]) Francesco Selmi: Studio intorno alle pseudo soluzzioni degli azzuri di Prussia ed all' influenza dei sali nel quastarle, Nuov Ann. Scienze Natur di Bologna 1847 (2) Bd. 8 S. 404. Vergl. auch Jlicio Guareschi: Francesco Selmi: Die kolloidalen Lösungen Chem. Ztg. **34**, 1189 (1910).

[2]) Ann: **186** 371, 1877.

[3]) The Chemistry of Paints and Pigments London 1901 S. 214.

Kaligehalte der Handelsprodukte von Pariserblau etc. als technische Verunreinigungen zu betrachten seien; 2. ob diese auf die technischen Eigenschaften einen nachteiligen Einfluss ausüben oder nicht.

Diesbezüglich ist wie ich im Teil 1 dieser Arbeit näher angeben werde bekannt, daß die technischen Pariserblaue in Bezug auf Schönheit der Nüance den aus Ferrocyankalium und Ferrisalz in sauren Lösungen erhältlichen kalifreien Farbstoffen soweit überlegen sind, daß letztere fabrikatorisch fast nicht mehr dargestellt werden. Es entstand also die Frage, ob in diesem Falle die Schönheit der Nüance oder die Aenderung derselben in analoger Weise wie bei den hellen Kadmiumgelben mit einem Nachteil betreffend die Lichtheitseigenschaften erkauft werden oder nicht.

Es wurde mir die Aufgabe übertragen, diese Frage zu lösen. In diesem Falle handelte es sich in erster Linie um die Frage der Lichtechtheit der Pariserblaue. Ueber diese finden sich in der Literatur vielfach widersprechende Angaben, aus welchen übrigens übereinstimmend hervorgeht, daß die Pariserblaue als solche d. h. ohne Beimengung anderer Farbstoffe nicht zu den stark lichtunechten Farbstoffen gehören. Daher war der Schwerpunkt der Bestimmung dieses Teiles der Arbeit auf die Vornahme von Belichtungsversuchen zu legen. Nachdem die bisherigen Angaben hierüber sich auf eine Beobachtungsdauer von mehreren Jahren erstrecken, wäre die Durchführung dieser Arbeiten im Rahmen einer Dissertation nicht möglich gewesen, wenn nicht durch A. Eibner[1]) kurz vorher der beschleunigende Einfluß gewißer Stoffe auf die Lichtunechtheit von Malerfarbstoffen dargetan worden wäre. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß unter anderem das Zinkweiß einen solchen Beschleuniger darstellt, der gerade bei den Pariserblauen in so rapider Weise wirkt,

[1]) A. Eibner: Ueber Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe. Chem. Ztg.: **35** 753 (1911). A. Eibner: Ueber techn. Prüfungsmethoden von Malerfarben, Farbenztg. **16** 1390 (1911). A. Eibner: d. zerst. Wirkg. d. ZnO auf Aquarellfarben. Münch. Kunsttechn. Blätter 18—20.

daß, während dieselben ohne dieses im Lichte in den hellsten Abtönungen innerhalb zweier Jahre kaum eine Veränderung wahrnehmen lassen, in Mischung mit Zinkweiß bei gutem Lichte schon in einer Stunde derartige starke Ausbleichungen beobachtet werden, daß der Einfluß der Wasser- und Kaligehalte auf die Lichtechtheit der Pariserblaue mit Leichtigkeit und innerhalb kurzer Zeit verfolgt werden konnte.

Da ferner die Frage der Constitutionsunterschiede zwischen einzelnen Eisensalzen der Cyanwasserstoffsäuren bis in die neueste Zeit hinein die Literatur beschäftigt, nämlich des Berlinerblaues und Turnbullsblaues, so wurde mir die weitere Aufgabe erteilt, ob sich neue Gesichtspunkte für die Lösung dieser Fragen finden lassen würden. Endlich war es im Laufe der Arbeit von Interesse geworden, Beziehungen zwischen der Lichtechtheit und dem sonstigen Verhalten der Salze der Cyaneisenkaliumverbindungen mit anderen Schwermetallen wie Zink, Kadmium, Blei, Silber und Kupfer festzustellen. Diese Untersuchungen hatten insofern auch prakt. Interesse, als das Ferrocyankupfer unter der Bezeichnung Florentinerbraun bezw. Van Dyckrot noch als Aquarellfarbe Verwendung findet.

Diese Arbeit erhielt demnach 2 Teile und einen Anhang.

I. Ueber die technischen **Pariserblaue.**
II. Ueber Unterschiede zwischen **Berlinerblau** und **Turnbullsblau.**

Anhang:

Ueber andere **Cyaneisenfarbstoffe.**

I. Teil.

Ueber die technischen Pariserblaue.

1. Historisches.

Das Berlinerblau wurde durch Zufall gefunden. Die erste Mitteilung darüber wurde vom Erfinder im Jahre 1710 in den Miscellanea Berolinensia veröffentlicht. Weitere Angaben machte Stahl in seinem Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. im Jahre 1731 [1]). Hiernach hatte der Alchymist Diesbach in Berlin im Jahre 1704 bei der Herstellung von Florentinerlack aus Cochenilleabsud der Alaun und grünen Vitriol enthielt mittels fixem Alkali an Stelle des erwarteten roten Farbstoffes einen blauen erhalten. Das von Diesbach benutzte Aetzkali hatte zuvor der Alchymist Dippel zur Reinigung von Tieröl verwendet. Hiedurch war in dieses Aetzkali Cyankalium gelangt. Die erste Mitteilung Diesbachs enthielt keine Angaben über die Darstellung. Er setzte sich mit Dippel in Verbindung von dem er erfuhr, daß dieser sein Tieröl aus Blut bereitet hatte. Daher verwendete Diesbach später dieses bei der Darstellung seines Farbstoffes. Die erste Mitteilung über das Verfahren stammt von dem Engländer Woodward, der es im Jahre 1724 in den Philosophical Transactions veröffentlichte. Nach dieser Vorschrift läßt man gleiche Teile Weinstein und Salpeter verglühen. Das entstandene Alkali wird mit getrocknetem Ochsenblut kalziniert, ausgelaugt und mit der so erhaltenen Lösung von „Blutlaugensalz“ eine Lösung von grünem Vitriol und Alaun gefällt. Der sich bildende grüne Niederschlag färbte sich auf Zusatz von Salzsäure schön blau und war das Diesbachblau. Im Jahre 1735 fand E. Geoffroy, daß man an Stelle von Blut andere tierische Stoffe, wie Horn, Klauen, Haare, Häute etc. verwenden kann. Macquer zeigte dann im Jahre 1752, daß der Zusatz von

[1]) Kopp: Geschichte der Chemie IV 369.

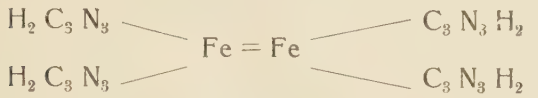
Alaun unnötig ist. Er stellte ferner durch Zersetzen des Diesbachblaues mittels Alkali zum ersten Male das Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) in Substanz her, das er als „phlogistisiertes Alkali" bezeichnete und zeigte, daß bei dieser Zersetzung nebenbei „Eisenkalk" entsteht. Die weitere Untersuchung dieses Salzes führte bekanntlich Scheele im Jahre 1782 zur Entdeckung der Blausäure. Einige Jahre später machte Berthollet die ersten Angaben über die Zusammensetzung des Blutlaugensalzes, wonach dieses Alkali, Eisen und Blausäure enthält. Proust zeigte dann, daß das Eisen mit der Blausäure verbunden bleibt, wenn im Blutlaugensalz das Alkali durch ein anderes Metall ersetzt wird. Jttner betrachtete 1809 die Verbindungen des Eisenoxydes mit Blausäure und andere Basen als „Doppelsalze", wogegen Porret 1814 und 1815 sie als einfache Salze einer Säure bezeichnete, die er aus Eisenoxydul und Blausäure zusammengesetzt annahm. Hierauf folgen die klassischen Untersuchungen von Gay-Lussac über die Blausäure, welche er als Wasserstoffverbindung des Radikales Cyan erkannte. Im Jahre 1819 zeigte dann Berzelius, daß alle eisenhaltigen blausauren Salze sich als Doppelcyanide auffassen lassen, wie z. B. das gelbe Blutlaugensalz nach der chemischen Schreibweise als Cyaneisenkalium $Fe(CN)_2+4\,KCN$.

Im Jahre 1824 erhielt Gmelin [1]) durch Einwirkung von Chlor auf Blutlaugensalz das rote Blutlaugensalz. 1822 sprach Gay-Lussac die Ansicht aus, daß das gelbe Blutlaugensalz ein aus Eisen und Cyan bestehendes „zusammengesetztes Radikal" sei, welches er „Cyanoferre" nannte. Man hat hier einen Vorläufer der Lehre von den „complexen Jonen". Liebig dehnte diese Betrachtungen auch auf die anderen Eisencyanverbindungen aus und erklärte die beiden Blutlaugensalze als Verbindungen der zwei „Isomeren Radikale" C_6N_6Fe, welche er „Ferrocyan" und „Ferridcyan" nannte und mit den Symbolen Cfy und Cfdy bezeichnete. Graham nahm an, daß diese Verbindungen das Radikal der „Cyanursäure" das „Pucyan" enthalten, welches er „Prussian" nannte.

[1]) Schweigg. Journ. **34**, 325.

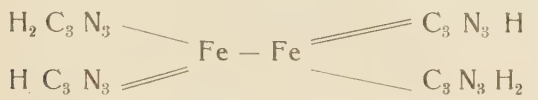
Hieraus ergaben sich unter der älteren Annahme der Vierwertigkeit des Eisens folgende Formeln: [1])

Ferrocyanwasserstoff: $Fe_2\ (CN)_{12}\ H_8$.



achtwertig.

Ferricyanwasserstoff: $Fe_2\ (CN)_{12}\ H_6$.



sechswertig.

Die heutigen Formeln für beide Säuren sind unter der Annahme zwei- bezw. dreiwertigen Eisens:

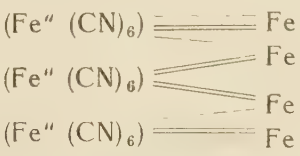
Ferrocyanwasserstoff $(Fe''\ (CN)_6)\ H_4$.

Ferricyanwasserstoff $(Fe'''\ (CN)_6)\ H_3$.

Das Diesbachblau oder Berlinerblau ist daher nach theoretischen Anschauungen das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure von der Bruttoformel

$$Fe_7\ (CN)_{18}$$

und der Konstitutionsformel:



2. Technische Darstellung der Cyaneisenblaue.

Die Einzelheiten der Fabrikation der Farbstoffe werden geheim gehalten. Hier möchte ich nur auf die Wandlung hinweisen, welche sich in der ursprünglichen Darstellung nach Diesbach im Laufe der Zeit aus technischen Gründen vollzog.

[1]) E. Erlenmeyer: Lehrbuch der org. Chemie.

Die heutigen Fabrikate von Cyaneisenblau bestehen zwar der Hauptsache nach aus dem Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure und nicht aus dem Turnbullsblau ähnlich zusammengesetzten Salzen, sind also nicht Ferrosalze der Ferricyanwasserstoffsäure. Es findet sich in der Literatur eine einzige Angabe bei Church [1]), wonach ein Bestandteil dieser Farbstoffe auch das Turnbullsblau sein soll. Dieses wird bekanntlich in England noch hergestellt, während es sich in Deutschland nicht im Handel findet.

Es ist bekannt, daß auf dem Farbenmarkte die schönsten Nüancen ein und desselben Farbstoffes von jeher die gangbarsten waren. Nun scheint in der Fabrikation der Berlinerblaue frühzeitig die Färbung der nach der alten Diesbach'schen Methode durch Fällung von gelben Blutlaugensalz mit Eisenoxydsalzen in saurer Lösung erhaltenen blauen Farbstoffe nicht genügt zu haben. Diese Tatsache ist erst in die neuere Literatur übergegangen. Diesbezügliche Angaben finden sich bei Parry und Coste, Gentele, Zeer und Rübencamp. Man suchte also nach Verfahren diese „direkte Methode" der Darstellung von Berlinerblau durch eine solche zu ersetzen, welche schönere Blaue liefert und fand diese in der als „indirekte Methode" bezeichneten, wornach zunächst Ferrocyankaliumlösung durch Ferrosalze gefällt wird und der so erhaltene Niederschlag „Weißteig" oder „Berliner Weiß" genannt, durch Oxydationsmittel in das Blau übergeht. Gerade die so hergestellten Farbstoffe sind es, welche sich wegen ihrer schönen Nüancen den Markt erobert haben. Nach Zeer und Rübenkamp ist die ältere direkte Methode der Darstellung von Cyaneisenblauen fast vollständig verlassen. Nach meinen Erfahrungen an Handelsprodukten werden solche Blaue zwar auch heute noch hergestellt. Gerade diese weisen aber die unschönsten Nüancen auf.

Ich machte es mir zunächst zur Aufgabe zu ermitteln, ob die nach der indirekten Methode hergestellten Cyaneisenblaue gleichzeitig mit der schöneren Nüance schlechtere

[1]) Church: The Chemistry of Paints and Paintings.

oder bessere maltechnische Eigenschaften haben, als die nach der direkten Methode hergestellten weniger schönen.

Zur experimentellen Ausführung dieses Gedankenganges hatte ich von einem weiteren Unterschied zwischen dem alten Diesbachblau bezw. den nach der direkten Methode fabrizierten Blauen und den modernen Fabrikaten von Pariserblau, Stahlblau etc. auszugehen.

Bis in die neueste Zeit hinein findet man in Lehrbüchern die Angabe, die Handelsprodukte von Berlinerblau seien das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Man hat es hier mit der Erscheinung zu tun, daß aus experimentellen Forschungen gezogene theoretische Schlüsse bezüglich der Zusammensetzung von Fabrikaten nicht immer zutreffend sind und daß diese durch Analyse der Handelsprodukte ergänzt werden müssen. Relativ sehr spät wurden technische Cyaneisenfarbstoffe der Analyse unterzogen. Soweit ich ermitteln konnte, waren es die Engländer E. I. Parry und J. H. Coste, welche im Jahre 1896 zum ersten Male eine Reihe von technischen Preußischblauen analysierten, nachdem schon vorher Williamson in seinem Aufsatze: „On the Blue Compounds of Cyanogen and Jron" diese Frage berührt hatte. Diese Untersuchungen bestätigen nicht nur die Richtigkeit der in der Einleitung erwähnten Anschauung von Selmi, daß diese Blaue Colloide sind, also adsorbiertes Wasser enthalten, sondern auch daß sie alle mehr oder weniger Kalium oder Natrium enthalten. Letztere Tatsache ist selbst in neuesten Werken wie Church, Munkert, Linke, Mierzinski, Bersch, Zeer und Rübenkamp etc. verschwiegen. Dagegen enthält das Lehrbuch der chemischen Technologie von Prof. Schultz, S. 283 den Hinweis, daß die technischen Präparate stets Kalium enthalten. Parry und Coste geben in ihrem Buche „The Chemistry of Pigments" an, daß Alkali in den sogenannten Preußischblauen nicht allein als Alkalisalze (Sulfate) vorhanden ist, welche nicht vollständig weggewaschen werden könnten, sondern daß dieses als ein „integrierender Bestandteil" dieser Farbstoffe aufzufassen sei. Alkalimetall als Eisenalkalicyanid sei in jedem Falle vorhanden. Es könne kein Preußischblau

frei davon erhalten werden, außer bei Anwendung von freier Ferrocyanwasserstoffsäure an Stelle des Salzes. Für alle praktischen Zwecke könne daher das mit dem Namen Preußischblau bezeichnete Handelsprodukt als ein Gemenge von Eisen- und Eisenkaliumferrocyaniden betrachtet werden. Es sei also Preußischblau, falls man unter diesem Namen das Cyanid $Fe_7 (CN)_{18}$ versteht in Handel nicht bekannt. Die Handelsprodukte seien Gemenge von Williamson's Blau entweder mit Eisenalkalicyaniden oder auch mit Aluminiumeisencyaniden.

In neuester Zeit weist L. Pelet-Jolivet in seinem Buche: Die Theorie des Färberprozesses Dresden 1910 auf diese Verhältnisse besonders hin, indem er die Resultate einer Arbeit von Chérix [1]) verwendet und erwähnt, daß die als Pariserblaue Stahlblaue etc. bezeichneten Handelsprodukte Kolloide mit wechselnden Mengen Wasser und nie fehlenden, teilweise hohen Kaliumgehalten sind. Aus der Arbeit von Chérix geht ferner hervor, daß diese meist auf indirektem Wege erhaltenen Blaue auch verschieden große Ferromengen im extraradikalen Eisenanteil enthalten. Ueber die relative Stärke der Bindung des Wassers in diesen Farbstoffen gaben die Arbeiten von A. K. Hofmann und O. Heine (a. o, o.) näheren Aufschluß. Hiernach ist dieses sogar noch fester an das Molekül gebunden, als das Cyan.

3. Nomenklatur und Zusammensetzung der Handelsprodukte von Berlinerblau.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß im Handel die Namen von Fabrikaten im Laufe der Zeit wechseln. Dies geschieht teils um die Herkunft zu verschleiern, oder um Abänderungen in der Fabrikation zu kennzeichnen. Diese Verhältnisse haben die wissenschaftliche Forschung von Handelsprodukten vielfach erschwert, daher ist die Kenntnis derartiger Nomenklaturänderungen wichtig.

[1]) Chérix: Etude sur les Bleues de Prusse industrielles Lausanne 1908

Der älteste Name für die Cyaneisenblaue ist Berlinerblau. Er kommt zuerst in dem Bericht der Miscellanea Berolinensia vom Jahre 1710 als Coeruleum Berolinensis vor. Nachdem Diesbach als der Entdecker bekannt geworden war, nannte man dieses Blau eine Zeit lang Diesbachblau doch erhielt sich dieser Name nicht lange. In Deutschland wurde es Berlinerblau, in England und Frankreich Preußisch-Blau genannt. Mit der Aufnahme der indirekten Methode der Darstellung änderte sich die Bezeichnung in Deutschland in Pariserblau. Gleichzeitig wurde ermittelt, daß man nach dieser Methode je nach Wahl des Oxydationsmittels bezw. der Art der Anwendung derselben, Blaue von verschiedenen physikalischen und maltechnischen Eigenschaften herstellen kann. Das ältere Berlinerblau besaß starke, rötliche Oberflächenfarbe (Kupferglanz) und daher anormale Dispersion; außerdem bildete es harte Stücke mit muscheligem Bruch eine Eigenschaft, die seiner Verwendung als Malerfarbe nicht gerade förderlich war. Es scheint, daß man frühzeitig nach Mitteln suchte, dieses Blau in einer besser zerreiblichen, also mehr pulverigen Form zu erhalten. Die indirekte Methode der Darstellung bot hiezu die Mittel. So kamen später Cyaneisenblaue auf den Markt, welche leicht zerreibliche prismatische Stücke mit schwacher oder fehlender Oberflächenfarbe darstellten und in der Nüance heller und reiner blau waren, als die alten Berlinerblaue. Es sind dies die jetzt unter dem Namen Stahlblaue oder Miloriblaue bekannten Fabrikate, während die mit starkem Oberflächenglanz versehenen Blaue Bronceblaue genannt werden.

Es ist zur richtigen Erkenntnis der modernen Nomenklatur dieser Farbstoffe wichtig zu wissen, daß technisch reine, also unversetzte Cyaneisenfarben in Deutschland nur mehr unter dem Namen Pariserblaue, Stahlblaue Broceblaue und Miloriblaue gehandelt werden, während die ältesten Namen Berlinerblaue und Preußischblau meist Verschnittsorten bezeichnet. Die älteren Namen Sächsischblau Zwickauerblau, Hamburgerblau, Braunschweigerblau, Erlangerblau, Neublau, Waschblau, Oelblau, Wasserblau, Luisenblau,

Fingerhutblau sind teils verlassen, teils geben sie keine Gewähr für Lieferung technisch reiner Ware.

Unter der Bezeichnung Berlinerblau und Braunschweigerblau gehen heutzutage Sorten, welch Zinnoxyd mit Zusätzen von Thonerde, Spat etc. enthalten in den Handel. Die Waschblaue haben einen Zusatz von Stärke. Ebenso sind die Mineralblaue Substratfarbstoffe aus Pariserblau und Spat etc., welche zu dem Zwecke hergestellt werden, um Deckwirkung zu erzielen. Das Antwerpenerblau ist ein Gemenge von Ferrocyaneisen und Ferrocyanzink.

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendeten Blaue sind technisch reine Pariser-, Bronce-, bezw. Stahl- und Miloriblaue. Die genauesten und neuesten Angaben über die Zusammensetzung dieser Farbstoffe wurde von Ch. Chérix[1]) gemacht. Diese Arbeit gibt auch interessante Aufschlüsse über die Unterschiede in der Zusammensetzung dieser Sorten und der theoretischen Berlinerblaue. Hienach besitzen die Stahl- und Miloriblaue die höchsten Kali- und relativ niedrigsten Wassergehalte, die theoretischen Berlinerblaue bzw. die Fabrikate aus Ferrocyannatrium und Ferrocyankalium bei niedrigen Alkaligehalten (0,58—0,28) die höchsten Wassergehalte, während die Pariserblaue bezüglich beider in der Mitte stehen.

4. Lichtechtheit der Pariserblaue.

Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, daß über die Lichtechtheit dieser Farbstoffe in der Literatur widersprechende Angaben zu finden sind. Die älteste diesbezüg-Angabe betrifft zwar nicht das Berlinerblau selbst, aber eines seiner Ausgangsmaterialien. Im Jahre 1783 beobachtete Scapoli in Pavia[2]), daß eine mit Essigsäure versetzte Lösung von gelbem Blutlaugensalz im Sonnenlichte alsbald grün wird und nach 15 Minuten etwas Berlinerblau absonderte, wovon sich ein Teil an den, von der Sonne beschienenen

[1]) Chérix: Dissertation Lausanne 1908.

[2]) Crells: Die neuesten Entdeckungen in der Chemie 1785 VIII S. 1.

Stellen des Glasgefäßes fest anlegte. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde im Jahre 1804 von Plac. Heinrich bestätigt. Er gab an, daß hiebei ein Teil der Blausäure als Gas entweicht und der andere als „blaugesäuertes Eisen" niederfällt [1]). Auch Berthollet machte die gleiche Beobachtung [2]). Im Jahre 1801 machte Desmatier [3]) die Entdeckung, daß Berlinerblau bei Luftabschluß, nämlich mit Nußöl angerieben und mit Wasser bedeckt, im Lichte die Farbe verliert und weiß wird. An der Luft nahm es aber sofort die blaue Farbe wieder an. Dies ist die erste Beobachtung, aus der hervorgeht, daß die Lichtreaktion auf Berlinerblau eine reversible ist. Diese Entdeckung wird meist Chevreul zugeschrieben, welcher aber dieselbe Beobachtung erst im Jahre 1849 machte [4]). Nach Chevreul bleicht Berlinerblau im Lichte, namentlich im Vacuum unter Verlust von Cyan oder Cyanwasserstoff aus, wird aber im Dunkeln unter Aufnahme von Sauerstoff wieder blau [5]). (Aus Eder: Photochemie 3. Aufl.) Dagegen wird Berlinerblau nach Abney [6]) im Lichte im Vacuum nur schwach verändert. Abney bezeichnete es als lichtbeständig. Systematische Forschungen über die Lichtechtheit von Malerfarbstoffen wurden zuletzt in England und zwar an Aquarellfarben angestellt, da in diesem Lande die Aquarellmalerei im letzten Drittel des 18. und in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts starken Aufschwung nahm. Daher stammen die ersten Quellen über Lichtbeständigkeit des Berlinerblau aus England. Die ersten Versuche über Lichtechtheit von Aquarellfarben stammen von Sir Joshua Reynolds aus dem Jahre 1772 Church [7])

---

[1]) Ueber die Natur des Lichtes; Petersburg 1908.
[2]) Essay de statique chimique 1803.
[3]) Eder: Geschichte der Photographie 3. Auflage.
[4]) Recherches sur la décolorisation spontanée du Bleu de Prusse Paris Gilberts Ann. X. S. 363. Scherer Journ. für Chemie X. S. 114.
[5]) Fortschritte der Physik: 1849 Seite 206.
[6]) Phot. Mitt. Juli 1889.
[7]) Church und Ostwald: Farben und Malerei. S. 231.

machte zuerst auf den schon von Chevreul beobachteten beschleunigenden Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf das Ausbleichen von Farbstoffen auch bei Berlinerblau aufmerksam. In einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche gewöhnliche Luft enthielt, ging die Intensität eines Aquarellaufstriches von Preusischblau von 10^0 auf ein Grad zurück, (gemessen mit dem Tintometer von Lovibond) während derselbe Aufstrich in trockener Luft innerhalb 4 Jahren unverändert blieb. Church beobachtete sodann zum ersten Male, daß mit dem Verbleichen des Berlinerblaues ein Vergrünen einhergeht und bezeichnet diese Nüanceänderung als „Seegrünwerden". Er beobachtete ebenfalls, daß diese Lichtreaktion reversibel ist, ohne aber eine Erklärung dafür zu haben. (Seite 230) Nach W. Andrew ist das Berlinerblau im Lichte beständig (1876). Nach O. N. Roods bleicht es etwas aus, wogegen ein als Preusischblau bezeichnetes Fabrikat sich ziemlich veränderte.

W. H. Hartley veröffentlichte im Jahre 1886 eine Abhandlung „über das Ausbleichen von Wasserfarben", worin er den beschleunigenden Einfluß der Glasbedeckung der Belichtungsproben auf ihre Veränderung beschrieb. Church machte zuerst darauf aufmerksam, daß dieser Einfluß nicht wegen der schwachen Färbung des Glases auftritt, sondern trotzdem, da die zwischen den Glasplatten eingeschlossene Feuchtigkeit der Luft beschleunigend wirkte, wogegen die Abhaltung der ultravioletten Strahlen durch das Glas schützend wirken mußte.

W. Simpson beobachtete in 15 jähriger Versuchszeit ebenfalls Unterschiede zwischen der Lichtechtheit von Preußischblau und Pariserblau, indem ersteres keine, letzteres schwache Bleichung aufwies. Nach den neuesten Versuchen von Russel und W. Abney (1888), waren ein Berlinerblau und ein Preußischblau in trockener Luft permanent geblieben in feuchter stark angegriffen worden. Diese Forscher unternahmen die ersten Versuche über den Einfluß des Zusatzes von Chinesischweiß (Zinkweiß) zu den Farbstoffen auf ihre Lichtechtheit [1]). Sie fanden, daß dieses bei mehreren

[1]) Church-Ostwald Seite 353.

Farbstoffen bedeutende Veränderungen im Lichte hervorruft. Auch diese Autoren bestätigen den reversiblen Charakter der Lichtwirkung auf Berlinerblau, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Endlich gibt Church die Resultate einer vierjährigen Versuchsreihe des Burlington Fine Arts Club vom Jahre 1894 bekannt, worin ein „Preußischblau" als in trockener Luft unverändert, in feuchter ausgebleicht bezeichnet wird, während ein „Pariserblau" sich in beiden Fällen unverändert zeigte [1]). Nach Versuchen von Church ging ein Preußischblau als Oelfarbe in fünf Jahren von der Intensität 10 auf 8,5 herab und wurde etwas „grüner". Aus diesen Versuchsreihen scheint mir in Zusammenhang mit der ältesten Beobachtung von Desmatiers über das starke Ausbleichen von Berlinerblau in Nußöl unter Luftabschluß hervorzugehen,

1) daß die Mehrzahl dieser Untersuchungen dargetan hat, daß die Berlinerblaue nicht zu den im Lichte stark unechten Farbstoffen gehören und daß über die Ursachen ihrer Veränderung im Lichte fast noch nichts bekannt ist;
2) daß ein merklicher Unterschied zwischen einzelnen Sorten wie Berlinerblau und Preußischblau bezw. Pariserblau in Bezug auf Lichtechtheit besteht der in der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung begründet sein dürfte. (Vergl. den Abschnitt: 3. Nomenklatur und Zusammensetzung der Handelsprodukte von Berlinerblau).

5. Zinkweißunechtheit der Pariserblaue etc.

A. Eibner unternahm wie in der Einleitung erwähnt im Jahre 1909 ausgedehnte Versuche über die Einwirkung von Chinesischweiß (Zinkweiß) und anderen weißen Farbstoffen auf die wichtigsten Malerfarbstoffe und eine Anzahl neueste Pigmentteerfarben und kam zu dem Ergebnis, daß das Zinkweiß für fast alle Sorten Farbstoffe einen Beschleuniger ihrer Lichtunechtheit darstellt. Am überraschendsten zeigte sich dieses Verhalten bei den Pariserblauen etc.

---

[1]) Church-Ostwald Seite 357.

Nachdem zuerst durch eine vierjährige und dann durch eine zweieinhalbjährige Versuchsreihe festgestellt worden war, daß 19 verschiedene Sorten von neuen Cyaneisenblauen des Handels im Aquarell-Aufstrich auch in den hellsten Abtönungen im Lichte nicht verändert wurden, fand A. Eibner daß Mischungen dieser Farbstoffe mit Zinkweiß im Sommer schon in einer halben Stunde, bei ungünstiger Beleuchtung jedenfalls in ein bis zwei Stunden Abschwächungen bis auf ein Viertel der ursprünglichen Intensität erlitten, wobei die Nüance stets nach Grün ging. Diese starke Beschleunigung der Lichtunechtheit dieser Farbstoffe wurde nicht nur in 0,5, 1 oder 2%igen Ausmischungen, sondern auch noch in 32 –64%igen beobachtet. Diese Versuche ergaben, daß die Pariserblaue in Bezug auf Zinkweiß die lichtunechtesten aller gebräuchlichen Malerfarbstoffe sind. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß das „Zurückgehen" der Bleichung im Dunkeln stets, wenn auch mit verschiedener Schnelligkeit vor sich geht, sowie, daß hiebei die volle Intensität des ursprünglichen Farbentones wieder erreicht wird.

Von dieser Zinkweißreaktion auf Pariserblaue wurde nun erhofft, daß sie ein Mittel zur Qualitätsbestimmung der verschiedenen Handelssorten von Pariserblau abgäbe. Dies war auch in der Tat der Fall.

Experimenteller Teil.

A. Belichtungsversuche mit Handelsprodukten von Pariserblau etc.

Die neuere Aquarellmalerei verwendet im Gegensatz zu der älteren englischen und auch früheren deutschen Manier weiße Farbstoffe in ausgedehntem Maße. Hier kommt fast nur das Chinesischweiß (Zinkweiß) in Betracht, da das Bleiweiß als Aquarellfarbe wegen des raschen Dunkelwerdens durch Schwefelwasserstoff nicht verwendbar ist. Teilweise wird auch China Clay verwandt. Diese Art von Malerei hat sich also im Laufe der Zeit der Gouache genähert. Um so

wichtiger war es, das Verhalten der verschiedenen in der Aquarellmalerei verwendeten Farbstoffe zum Zinkweiß kennen zu lernen, nachdem es sich als einen starken Beschleuniger der Lichtwirkung auf dieselben erwiesen hatte. Es war daher zunächst meine Aufgabe, das Verhalten der gegenwärtig handelsüblichen technisch reinen Cyaneisenblaufarben gegen Zinkweiß und andere weiße Pigmente im Lichte zu studieren und zwar in erster Linie als Aquarellfarben. Es gibt bekanntlich eine Anzahl anderer Beschleuniger der Lichtwirkung auf Farbstoffe, so das Anethol (Worel 1899), doch kommen diese hier nicht in Betracht. Später fanden H. v. Hübl [1]) und Limmer [2]), daß besonders organische Farbstoffe auch durch Glycerin sensibilisiert werden. Daher war hier auch auf diese Verhältnisse Rücksicht zu nehmen. Außer Zinkweiß verwendete ich als Substrate Bleiweiß, Lithopon, Spat, Zinkkarbonat und Kadmiumkarbonat. Es wurden zumeist 2%ige Ausmischungen hergestellt, welche mit sehr wenig arabischem Gummi angerieben, auf holzfreies Aquarellpapier aufgestrichen und nach dem Trocknen belichtet wurden. Ich untersuchte ferner den Einfluß der Glasbedeckung auf die Dauer und Art des Ausbleichens. A. Eibner hatte gefunden, daß die verschiedenen Malerfarbstoffe sich nach dieser Hinsicht in zwei Klassen bringen lassen:

1. solche, welche unter Glas ebenso stark ausbleichen bezw. sich ebenso stark anderweitig verändern als ohne Glasbedeckung und
2. solche, welche unter Glas stärker bleichen, als ohne Glasbedeckung.

Zu ersteren gehören die meisten anorganischen und lichtunechteren organischen Farbstoffe, besonders die Triphenylmethanfarblacke und Azofarbstoffe, zu den letzteren die besseren und besten neuesten Teerfarbstoffe [3]). Bei den Pariserblauen hatte A. Eibner beobachtet, daß sie unter

---

[1]) Wiener Mitteil. phot. Juniheft 1909.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1909 Seite 1715.

[3]) A Eibner: Ueber Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe Chem. Zeitung.

Glas weniger stark ausbleichen, als ohne Glasbedeckung, was sich aus der Abhaltung der ultravioletten Strahlen durch das Glas erklären läßt. Ich machte es mir zur Aufgabe, zu ermitteln, ob diese Erscheinung als allgemeine Regel gelten kann, nachdem gerade bei den an sich lichtechtesten Teerfarbstoffen, wenn sie in Mischung mit Zinkweiß belichtet wurden, die umgekehrte Erscheinung beobachtet worden war.

Die ersten Belichtungsversuche wurden in der Weise angestellt, daß die obere Hälfte der Tafel mit dickem, schwarzen Karton abgedeckt und diese zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen, mittels federnder Klammern festgehalten und im Belichtungsraum der Versuchsanstalt aufgehängt wurden.

Die zu den Versuchen verwendeten technischen Blaufarben stammten von zwei der bestrenommiertesten Farbenfabriken in Deutschland und sollen die Fabrikate mit B. und V. bezeichnet werden.

Diese Belichtungsproben wurden im November bei ziemlich schwachem Lichte vorgenommen. Trotzdem konnte schon nach einer Stunde an allen Tafeln ein Verblassen der belichteten Aufstrichteile bemerkt werden. Nach 3 Tagen zeigten sich nun schon durch die verschiedenen weißen Substrate bedingt, Unterschiede im Verblassen der einzelnen Belichtungsproben und zwar hatte stets die Ausmischung mit Zinkweiß den Ton am stärksten verändert. Da nun Zinkweiß aus den vorher erwähnten Gründen in der Kunstmalerei am häufigsten Verwendung findet, so wurden alle folgenden Ausmischungen nur mit Zinkweiß hergestellt. Bei den weiteren Versuchen, wobei die Tafeln nur zur Hälfte mit Glas bedeckt waren, wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß einige dieser Blaumischungen im eingeglasten Teile stärker verblassen, als im nicht eingeglasten. Bei einigen war jedoch umgekehrt Schutz durch das Glas nachweisbar. Es wurden nun eine Reihe von unlöslichen technischen Blauen in 2%iger Ausmischung mit Zinkweiß aufgestrichen und nach dem Trocknen gleichzeitig der Belichtung ausgesetzt. Die Resultate finden sich in den folgenden zwei Tabellen.

1) Blaue von V. in 2% iger Ausmischung mit Zinkweiß.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstr.	Grad d. Verblassen		Wirkung d. Glasbedeckung
		n. 1 Std.	n. 8 Tg.	
Stahlblau 00 hellst.	blau	wenig verbl.	verbl.	Unt. Glas stkr. verblasst
Stahlblau 00 hell	„	„	„	Beiderseits gleichm. verblasst
Stahlblau 00 dkl.	„	„	„	Unt. Glas stkr. verblasst
Bronceblau 00 hell	„	„	stk. verbl.	Beiderseits gleichm. verblasst
Bronceblau 00 dkl.	„	stkr. verbl.	„	Unt. Glas weniger strk. verblasst
Pariserblau 00 extra	„	„	„	Unt. Glas strk. verblasst

2) Blaue von B. in 2% iger Ausmischung mit Zinkweiß.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstr.	Grad d. Verblassen		Wirkung d Glasbedeckung
		n. 1 Std.	n. 8 Tg.	
Stahlblau hell hell	blau	wenig verbl.	verbl.	Unt. Glas stkr. verblasst
Stahlblau dkl.	„	„	„	„
Stahlblau extrafein	„	stk. verbl.	stk. verbl	„
Stahlblau kupferig	„	„	„	Unt. Glas weniger stark verblasst
Berlinerblau unlösl.	graublau	„	„	Unt. Glas strkr. verblasst
Blau A. M. B. unlösl.	„	„	sehr strk. verblasst	„
Excelsiorblau	„	„	„	beiderseits gleich stark verblasst

Daß diese Farbstoffe auch sonst maltechnisch verschieden sind, zeigte sich schon im nichtbelichteten Zustande, da die Aufstriche Unterschiede sowohl im Färbevermögen, als im Ton aufwiesen. Die Ausmischungen der B.-Blaue waren im Ton durchwegs schwächer als die gleichprozentigen Ausmischungen der Blaue von V. Sie haben also geringeres

Färbevermögen als diese. Unter den ersteren befinden sich, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, drei Farbstoffe, deren Ton in der Ausmischung nicht blau, sondern blaugrau war, zum Unterschiede von den V'schen Fabrikaten, welche alle schöngefärbte Ausmischungen ergaben. Ohne Ausmischung mit Zinkweiß waren die drei erwähnten Blaue aber im Ton kaum von den anderen Farben verschieden. Ich werde auf die Ursache dieser Tonunterschiede noch zurückkommen.

Schon nach einer Stunde Belichtung zeigten alle Belichtungsfarben ein leichtes Verblassen. Als nach 8 Tagen sämtliche Tafeln abgenommen wurden, zeigten sich sehr starke Unterschiede im Grade des Verblassens zwischen sämtlichen Blauen einerseits und den zwei Fabrikaten anderseits. Die Blaue von B. waren weit stärker verblasst, als die Blaue von V. Besonders das Blau A. M. B. und das Excelsiorblau waren außerordentlich stark verändert. Auf die Ursache letzterer Erscheinung komme ich zurück. Bei dieser Versuchsreihe wurde wieder ein verschiedenes Verhalten der eingeglasten von den nicht eingeglasten Hälften der Tafeln bemerkt. Wie aus den Tabellen ersichtlich, verblassten die Mehrzahl der 13 Blaue nämlich 7 unter Glas stärker als ohne Glasbedeckung; bei einigen fand gleich starke Bleichung sowohl in der Luft, als auch unter Glas statt. Bei dem Bronceblau 00 dunkel von V. und dem Stahlblau kupferig von B. zeigte sich deutlich schützende Wirkung des Glases, indem diese Blaue gerade unter der Glasbedeckung besser erhalten geblieben waren. Die von A. Eibner in mehreren Fällen beobachtete schützende Wirkung der Glasbedeckung findet also in den meisten Fällen nicht statt. Die hier beobachteten Unterschiede sind wie ich mich überzeugte, nicht ausschließlich in der Farbsubstanz der betreffenden Blaufarbe bedingt, sondern durch die verschiedene Färbung der angewendeten Gläser bedingt. Die stark grünen schützten besser, als die fast farblosen. Unter Uviolglasplatten von Schott und Gen. belichtete Proben zeigten unter Glas stärkere Verblassung als ohne Glas, was sich aus der Nichtabhaltung der ultravioletten Strahlen durch diese erklärt. In jenen Fällen, in welchen die Farbenmischung

unter Glas stärker bleichte als ohne Glas, hat die zwischen den Glasplatten eingeschlossene Feuchtigkeit unter Mitwirkung des Zinkweißes als Katalysator beschleunigend gewirkt und ließ so die schützende Wirkung des Glases nicht zur Geltung kommen.

Gleichzeitig mit dem Verblassen beobachtete ich auch die durch Church bekannte Aenderung des Farbtones der verblassten Hälften der Aufstriche, indem alle einen deutlichen Stich ins grünliche annahmen. Außerdem wurde bei allen Proben ohne Ausnahme die erwähnte reversible Wirkung (Dunkelwirkung) beobachtet. Die Ausbleichung ging langsam bis auf die frühere Tonstärke zurück, wenn die Proben ins Dunkle gebracht wurden. Dieser Vorgang vollzog sich bei den 2%igen Ausmischungen oft schon in 2—3 Monaten, bei manchen bedurfte es hiezu längerer Zeit. Es wurde ferner beobachtet, daß die Nüance der zurückgegangenen Hälfte der Belichtungstafeln meist eine andere war, als die der Nichtbelichteten. Der Ton ist gewöhnlich dunkler und schöner, als der des ursprünglichen Aufstriches. Man könnte daher annehmen, daß beim Zurückgehen der Bleichung im Dunkeln ein anderes Blau erzielt wird wie das verwendete. Die Begründung dieser Annahme werde ich im Laufe der Arbeit zu bringen suchen.

B. Einfluß der Wassergehalte der technischen Berlinerblaue auf ihre Lichtechtheit.

Alle technischen Eisencyanblaue enthalten, wie erwähnt Wasser, auch in nicht chemisch gebundener Form, also adsorbiert. Da durch Chevreul und Church der Einfluß des Wassers auf die Lichtechtheit von Farbstoffen bekannt geworden war, so war es naheliegend, zum Vergleiche mit getrockneten Blauen Belichtungsproben anzustellen. Das Trocknen wurde nur bei 110° C. vorgenommen. Man erhält auf diese Weise nach Hofmann und Heine nicht vollständig wasserfreie Produkte, denn ein Teil des Wassers wird bei 110° C. immer noch zurückgehalten und kann ohne Zerstörung des Farbstoffes nicht entfernt werden; dieses wird als chemisch gebunden betrachtet. Ueber diesen Anteil des

Wassers der Berlinerblaue machte K. A. Hofmann Angaben: Ann. **342**, 364 1905.

Zu dieser Versuchsreihe wurden auch lösliche Blaue beider Fabriken verwendet, obwohl in der Malerei lösliche Farbstoffe keine Verwendung finden. Diese Aufstriche konnten nicht in gleichprozentiger Ausmischung hergestellt werden, da sich zwischen den getrockneten und nicht getrockneten Blauen zu große Unterschiede im Färbevermögen ergaben und zwar derart, daß die getrockneten Blaue in Mischung mit Zinkweiß ein bedeutend geringeres Färbevermögen zeigten, als die wasserhaltigen, sodaß also hier bedeutend hellere Aufstriche erhalten wurden. Es ergibt sich also hier eine ähnliche Abhängigkeit des Wassergehaltes zur Färbung ein und desselben Stoffes wie z. B. beim Kupfervitriol. Außerdem waren die Nüancenunterschiede hier ebenfalls sehr stark. Alle getrockneten Blaue hatten an Schönheit der Farben bedeutend eingebüßt Manche erschienen in Mischung mit Zinkweiß, wie aus der Tabelle ersichtlich ist geradezu grau. Es ergibt sich also, daß bei diesen Farbstoffen wie bei anderen z. B. dem Guignetgrün auch die Nüance eine Funktion des Wassergehaltes ist.

I) Belichtungsversuche mit getrockneten und nicht getrockneten Blauen von B.

Nicht getrocknet.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstr.	Grad d. Verblassens	Verhalten unter Glas
Stahlblau 00 hellst.	blau	wenig verbl.	Unter Glas stark
Stahlblau 00 hell	„	„	„
Stahlblau 00 dkl.	„	„	„
Bronceblau 00 hell	„	verblasst	„
Bronceblau 00 dkl.	„	„	Unter Glas wenig. stark verblasst
Pariserblau 00 extra	„	strk. verbl.	Gleichm. verblasst
Pariserblau 00 ext. lösl.	„	„	Unt. Glas weniger stark verblasst
Pariserblau 00 lösl.	„	„	„

Bei 110° C. getrocknet.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstr.	Grad d. Verblassen	Verhalten unter Glas
Stahlblau 00 hellst.	blau	verblasst	Unter. Glas stärker
Stahlblau 00 hell	„	„	„
Stahlblau 00 dkl.	„	„	„
Bronceblau 00 hell	„	strk. verbl.	„
Bronceblau 00 dkl.	„	„	gleichm. verblasst
Pariserblau 00 extra	graublau	„	Unteres Glas wenig verblasst
Pariserblau 00 ext. lösl.	„	sehr stark verblasst.	„
Pariserblau 00 lösl.	„	„	„

Belichtungsdauer 4 Tage.

Die Belichtung dieser Aquarellaufstriche wurde wieder gleichzeitig begonnen. Diese Versuche fielen in den Monat März. Das im Vergleich zum Winter stärkere Licht ergab nun bedeutend raschere und auch viel ausgeprägtere Resultate. Die Belichtungen im Winter ergaben an der Grenze der Glasbedeckung zum unbedeckten Teil der Tafel nicht ganz scharfe Ränder. Nur bei Schnee und Sonnenschein waren sehr scharfe Grenzen zu erzielen.

2) Belichtungsversuche mit getrockneten und nicht getrockneten Blauen von B.

Nicht getrocknet.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstr.	Grad d. Verblassen	Verhalten unter Glas
Stahlblau hell hell	blau	wenig verbl.	Unter Glas stärker
Stahlblau dunkel	„	„	„
Stahlblau extra fein	„	verbl.	„
Stahlblau kupf.	„	„	Unt. Glas wenig verbl.
Berlinerblau unlösl.	graublau	stk. verbl.	Gleichmässig verbl.
Blau A. M. B. unlösl.	„	„	Unt. Glas wenig. verbl.
Excelsiorblau	blau	sehr stark verblasst	Gleichmässig verbl.
Berlinerblau lösl.	„	„	Unt. Glas wenig verbl.
Blau A. M. B. lösl.	graublau	„	„

Bei 110° getrocknet.

Stahlblau hell hell	blau	verbl.	Unt. Glas stärk verbl.
Stahlblau dunkel	„	wenig verbl.	Gleichmässig verbl.
Stahlblau extrafein	„	„	„
Stahlblau kupferig	„	verbl.	„
Berlinerblau unlösl.	„	stark verbl.	Unt. Glas wenig verbl.
Blau A. M. B. unlösl.	grau	sehr stark verblasst	„
Excelsiorblau	„	„	„
Berlinerblau lösl.	blau	„	„
Blau A. M. B. lösl.	graublau	„	„

Belichtungsdauer 4 Tage.

Alle Aufstrichtafeln dieser Farbstoffe zeigten schon nach einer halben Stunde eine sichtbare Einwirkung des Lichtes. Nach einem Tage war das Verblassen bei allen Aufstrichen so stark, daß man das Resultat dieser Versuchsanordnung schon übersehen konnte. Man erhielt große Unterschiede zwischen den getrockneten Blauen auf der einen Seite und den nichtgetrockneten auf der andern. Die getrockneten Blaue zeigten ein viel stärkeres Verblassen als die nichtgetrockneten. Besonders ausgeprägt war der Grünstich bei den verblassten Teilen der getrockneten Blaue. Auch bei diesen Versuchen zeigten sich, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, viele Blaue unter Glas weniger verblasst als die eingeglasten Teile, jedoch trat auch der entgegengesetzte Fall häufig ein. Bei diesen Belichtungsproben war da, wo die beschleunigende Einwirkung des Glases stattfand, diese sehr stark und ausgeprägt, was dem stärkeren Lichte im Monat März zugeschrieben werden muß.

Man sollte nun annehmen, daß die weniger verblassten Mischungen im Dunkeln rascher blau werden, als die stärker veränderten. Es ist jedoch gerade das Gegenteil der Fall. Die stärker ausgebleichten Tafeln gingen im Dunkeln rascher zurück, sodaß die weniger verblasste Seite noch nicht zurückgegangen war, während dies bei der stark verblassten bereits der Fall war. Daher zeigten die Belichtungsproben nach dem Zurückgehen das umgekehrte Bild wie beim Verblassen. Auch hier hatten die zurückgegangenen Blaue wieder schönere Töne als die ursprünglichen Aufstriche. Durch das Anreiben der Blaue mit Zinkweiß und Wasser wird neben der sehr feinen Verteilung auch eine innige Vermengung der Substanzen erzielt. Man könnte nun annehmen, daß bei weniger feiner Verteilung die Lichtreaktion nicht eintreten würde. Um nun eine solche weniger innige Mengung zu erhalten, wurden die trocknen Gemischen von Blauen von B. und von V. mit Zinkweiß zwischen zwei Glasplatten der Belichtung ausgesetzt, deren oberer Teil mit schwarzem Papier verklebt war. Auch hier zeigte sich die bekannte Erscheinung. Die belichtete Hälfte verblasste, wenn auch etwas langsamer als bei den Aufstrichen. Das Pulvergemisch hatte zwischen den Platten

eine Dicke von ungefähr 1 mm. Die Reaktion zeigte sich natürlich nur an der Oberfläche wo Licht zutreten konnte und nicht durch die ganze Masse hindurch. Dagegen war die Grenze zwischen dem belichteten und dem nichtbelichteten Teil nicht scharf festzustellen, sondern es war ein langsamer Uebergang sichtbar. Das Zurückgehen im Dunkeln erfolgte hier ebenfalls, nur dauerte es länger als bei den Aquarellaufstrichen.

C. Einwirkung des Glycerins.

Um die erwähnte beschleunigende Wirkung des Glycerins auch an den Pariserblauen zu studieren, wurden Aufstriche von Zinkweißausmischungen von B.-Blauen und V.-Blauen mit und ohne Glycerinzusatz belichtet. Es wurde nur soviel davon zugegeben, daß die Aufstriche noch gut trockneten.

Belichtungsdauer 2 Tage.

Bronceblau 00 dunkel	mit	Zinkweiß		verblasst;
Bronceblau 00 dunkel	„	„	und Glycerin	viel stärker verblasst;
Stahlblau extra fein	„	„		verblasst;
Stahlblau extra fein	„	„	„ „	viel stärker verblasst.

Es ergibt sich also, daß der beschleunigende Einfluß des Glycerins auch hier vorhanden ist. Beim Zurückgehen zeigten sich aber nicht dieselben Erscheinungen wie bei den gewöhnlichen mit arabischem Gummi hergestellten Aufstrichen; denn die mit Glycerin versetzten Proben gingen viel langsamer zurück als die beiden anderen.

D. Verhalten der ausgebleichten und im Dunkeln wieder zurückgegangenen Pariserblaumischungen beim Wiederbelichten.

Die Tatsache, daß alle Blaumischungen, welche nach dem Verblassen durch Belichten im Dunkeln wieder blau geworden waren, eine andere Nüance zeigten, als die ursprünglichen Ausmischungen führte mich zu Versuche, um zu ermitteln, wie sie sich beim Wiederbelichten verhalten würden. Der schönere meist dunklere Ton dieser zurückgegangenen Aufstriche deutete darauf hin, daß beim Wiederbelichten Unterschiede in der Lichtwirkung auftreten würden. Die Tafeln zeigten 3 verschiedene Farbentöne und zwar den ursprünglichen, den verblassten und nicht vollständig zurückgegangenen des eingeglasten Teiles, welcher heller war als der ursprünglich und schließlich den zurückgegangenen dunklen Farbenton des nicht eingeglasten Teiles. Die Tafeln wurden nun in der Mitte mit einem schmalen schwarzen Kartonstreifen bedeckt, wodurch von allen drei Farbentönungen Teile zugedeckt wurden und nun ganz eingeglast der Belichtung ausgesetzt. Es trat tatsächlich ein sehr großer Unterschied von dem ursprünglichen Aufstrich zu Tage, denn die zurückgegangenen Teile verblassten kaum, oder einige nur etwas nach 10 Tagen Belichtung. Auch traten Unterschiede zwischen den ursprünglichen unter Glas gewesenen Teilen und den andern auf und zwar war erstere wieder stärker verblasst als letztere. Wenn auch bei einigen zurückgegangenen Blauen starkes Verblassen beim Wiederbelichten eintrat, so war es doch immer weit schwächer, als bei dem ursprünglichen Aufstrich. Es handelte sich dabei um solche Blaue, bei welchen das ursprüngliche Verblassen nicht so stark war als bei den anderen und somit auch durch das Zurückgehen nicht so viel von dem neuen Blau gebildet werden konnte. Es muß somit beim Zurückgehen sich ein anderes Blau gebildet haben.

E. Verhalten von Oelaufstrichen der Mischungen von Pariserblauen mit Zinkweiß im Lichte.

Da in der Oelmalerei ebenfalls Wasserfarben verwendet werden und hier der beschleunigende Einfluß der Luftfeuchtigkeit weniger in Frage kommt, war es von Interesse, zu ermitteln, bis zu welchem Grade das Oel dem Pariserblau Schutz vor der beschleunigenden Wirkung des Zinkweißes im Lichte gewährt. Es ließen indessen schon die Resultate der Belichtung von Pulvergemischen annehmen, daß auch in Oel die Reaktion nicht ausbleiben werde. Oelaufstriche der Blaue ohne Ausmischung gaben gleich den Aquarellaufstrichen eine sehr große Lichtbeständigkeit. Zum Vergleiche wurden außer Ausmischungen mit Zinkweiß auch solche mit Bleiweiß angefertigt. Von allen Blauen einschl. der löslichen wurde 4%ige Ausmischungen mit Leinölfirnis angerieben auf Oelkarton gestrichen und nach dem Trocknen belichtet.

Die Oelaufstriche zeigten zunächst ebenso wie die Aquarellproben verschiedene Farbentöne vom reinsten Blau bis Blaugrün und Blauviolett. Auch die zwei verschiedenen weißen Substrate ergaben Unterschiede in den beiden Gruppen, indem die Bleiweißausmischungen bezügl. der Schönheit des Tones hinter den Zinkweißaufstrichen zurückblieben. Diese Erscheinung hat rein optische Ursache, indem das Bleiweiß als Farbstoff mit größerem Lichtbrechungsvermögen als das Zinkweiß als stärkeres trübes Medium wirkt. Daher sind die Zinkweißausmischungen schöner blau als die Bleiweißmischungen. Ferner zeigte sich das verschiedene Färbevermögen der einzelnen Blaue hier noch viel stärker als im Aquarellaufstrich, da vom Oel das weiße Oberflächenlicht weggenommen wird. Auch hier erwiesen sich die V.-Blaue als die schöneren und farbkräftigeren. Die Oelaufstriche wurden ebenfalls zur Hälfte mit schwarzem Karton bedeckt und ganz eingeglast der Belichtung ausgesetzt.

l) Belichtungsversuche mit Mischungen der Blaue von V. mit Zinkweiß bezw. Bleiweiß in Oel.

Mit Zinkweiß.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstrichs	Nach 4 Tagen	Nach 10 Wochen
Stahlblau 00 hellst	blau	etwas verbl.	wenig verbl.
Stahlblau 00 hell	„	„	„
Stahlblau 00 dkl.	„	„	„
Bronceblau 00 hell	„	„	stärker verbl.
Bronceblau 00 dkl.	„	„	„
Pariserblau 00 extra	„	verblasst	„
Pariserblau 00 ext. lösl.	„	strk. verbl.	stark verbl.
Pariserblau 00 lösl.	„	„	„

Mit Bleiweiß.

Stahlblau 00 hellst	blau	kaum merkl. verblasst	etwas verbl.
Stahlblau 00 hell	„	„	„
Stahlblau 00 dkl.	„	„	„
Bronceblau 00 hell	„	„	„
Bronceblau 00 dkl.	„	„	„
Pariserblau 00 extra	„	schw. verbl.	verblasst
Pariserblau ext. lösl.	„	verblasst	stark verbl.
Pariserblau 00 lösl.	„	„	„

2) Belichtungsversuche mit Mischungen der Blaue von B. mit Zinkweiß bezw. Bleiweiß in Oel.

Mit Zinkweiß.

Name der Farbe	Farbe d. Aufstrichs	Nach 4 Tagen	Nach 10 Wochen
Stahlblau hell hell	blau	wenig verbl.	verblasst
Stahlblau dunkel	„	„	„
Stahlblau kupferig	„	verblasst	„
Stahlblau extrafein	„	„	stärk. verbl.
Berlinerblau unlösl.	„	stärk. verbl.	stark verbl.
Excelsiorblau	„	„	„
Berlinerblau lösl.	„	„	„
Blau A. M. B. unlösl.	blaugrau	„	sehr stark verbl.
Blau A. M. B. lösl.	„	„	„

Mit Bleiweiß.

Stahlblau hell hell	blau	kaum merkl. verbl.	ganz verblasst
Stahlblau dunkel	„	„	„
Stahlblau kupferig	„	„	„
Stahlblau extrafein	„	„	„
Berlinerblau unlösl.	„	etwas verbl.	stark verbl.
Excelsiorblau	blauviolett	„	„
Blau A. M. B. unlösl.	„	merkl. verbl.	„
Berlinerblau lösl.	blaugrün	etwas verbl.	„
Blau A. M. B. lösl.	„	merkl. verbl.	„

Die Blaue sind in der Tabelle nach dem Grad des Verblassens der Mischung mit Zinkweiß geordnet. Nach 4tägigem Belichten im August ergaben sich bei den meisten Blauen schon deutliche Unterschiede, wie aus den Tabellen zu ersehen ist. Nach einer Woche konnte man bei allen Blauen schon ein relativ starkes Verblassen bemerken, das schon nach 10 Wochen so stark war, daß im Vergleich zu belichteten Aufstrichen kein viel stärkeres Verblassen mehr zu erwarten war. Sowohl bei den Zink- wie bei den Bleiweißaufstrichen waren die Unterschiede im Ausbleichen so gut erkennbar, daß man die Tafeln leicht nach dem Grad des Verblassens ordnen konnte, was bei den Aquarellaufstrichen infolge des ungeheuer starken Verblassungsgrades nicht mit derselben Genauigkeit geschehen konnte. Das wichtigste Resultat dieser Versuchsreihen ist aber, daß auch im Oel die Zinkweißausmischungen stärkere Veränderungen zeigten, als die mit Bleiweiß hergestellten. Es ergab sich also trotz des sicher verminderten Einflusses der Feuchtigkeit im wesentlichen, wenn auch nicht graduell dasselbe Bild wie aus dem Verhalten der Aquarellaufstriche. Dagegen vollzieht sich das Zurückgehen bei den belichteten Oelaufstrichen sehr langsam. Es konnte nach 4 Monaten noch kaum ein Zurückgehen bemerkt werden. Dieses Resultat ist sehr bedeutungsvoll für die Oelmalerei; man muß also gerade beim Malen in Oel am meisten darnach trachten, ein Blau von großer Zinkweißechtheit anzuwenden, da die möglicherweise verblassten Teile so schwer zurückgehen, während das verhältnismäßig rasche und vollständige Zurückgehen der Blaue beim Aquarellmalen das sehr starke Verblassen weitgehend ausgleicht. Die nach dem Trocknen glänzenden Oelaufstriche waren ferner an den belichteten Stellen matt geworden, während der nicht belichtete Teil glänzend geblieben war, eine an Farbstoffen oft beobachtete vielleicht mechanische Lichtwirkung. Von allen untersuchten Blauen verhielten sich sowohl in Oel als im Aquarellaufstrich die in Wasser löslichen Blaue am schlechtesten. Nun könnte man dies auf den Oxalatgehalt der meisten löslichen Blaue zurückführen. Um zu sehen, ob Oxalsäure oder Oxalate

einen Einfluß ausüben, wurden Versuche mit Aufstrichen gemacht, welchen eine bestimmte Menge Oxalsäure bezw. Oxalat zugesetzt waren.

Es wurden 4% ige Ausmischungen von Excelsiorblau mit Zinkweiß, 4 und 8% Oxalsäure bezw. Ammonium-Oxalat hergestellt und mit gleichprozentigen Aufstrichen ohne Zusatz zusammen belichtet; es ergaben sich jedoch keine Unterschiede in der Lichtechtheit zwischen den Aufstrichen mit und ohne Oxalsäure und Oxalat.

Auch 4% ige und 8% ige Ferri- und Ferrooxalatzusätze wurden zu Ausmischungen von Excelsiorblau mit Zinkweiß gemacht. Bei den Versuchen mit einem Zusatz von Ferrooxalat war keine Aenderung zu erreichen, während 8% Zusatz von Ferrioxalat schon eine größere Haltbarkeit des Blaues im Zinkweiß zeigte. Jedoch läßt sich praktisch ein solcher Zusatz nicht verwenden, da dieses Salz in Wasser löslich ist und außerdem infolge seiner gelben Farbe bei größeren Mengen (es genügen schon 8%) die blaue Farbe in unschönes Grün verwandelt. Aus diesen beiden Gründen ist dieser Zusatz für Malereizwecke nicht anwendbar.

F. Chemismus der Lichtreaktion des Zinkweißes auf Pariserblaue etc.

Es wäre nun die Frage zu erörtern, welcher Vorgang beim Verblassen der Aufstriche von Pariserblauen mit Zinkweiß stattfindet, ob er allein durch das Licht veranlasst wird oder nicht oder ob andere in den technischen Blauen enthaltene Stoffe das Verblassen bewirken, oder ob den Anstoß hiezu nur das Zinkweiß gibt. Wenn letzteres der Fall ist, so tritt die Frage auf, ob das Zinkweiß selbst an der Reaktion beteiligt ist, oder ob es nur den Ueberträger dabei bildet, ohne sich selbst zu verändern d. h., daß es katalytisch wirkt. Ich möchte zunächst die letzte Frage zu beantworten suchen, nachdem die bisherigen Belichtungsversuche unzweifelhaft dargetan haben, daß der Wassergehalt der technischen Pariserblaue und Stahlblaue etc. ihre Lichtechtheit nicht

nachteilig beeinflußt. Ueber den Einfluß des Kaligehaltes dieser Farbstoffe auf ihre Lichtechtheit in Vermischung mit Zinkweiß handelt der nächste Abschnitt. Man könnte zunächst an eine chemische Einwirkung des Zinkweißes auf die Blaue in dem Sinne denken, daß dieses ihnen gegenüber als Basis wirkt, wie etwa Kali oder Kalk. Daß dieser Einfluß nicht stattfinden kann, geht aus zwei Gründen hervor. Zunächst müsste in diesem Falle nicht ein Ausbleichen, sondern das Gelbbraunwerden der Aufstriche eintreten. Außerdem hätte aber die Lichtreaktion in diesem Falle nicht reversibel sein können, da stets ein Ueberschuß von Zinkoxyd vorhanden ist. Man kommt also hier ungezwungen zur Annahme einer anderen Wirkung des Zinkweißes.

Legt man den Begriff „Katalyse" zu Grunde, so muß man in diesen Fällen an die Uebertragung der beim Eintritte chemischer Lichtwirkung in Reaktion tretenden Bestandteile der Atmosphäre durch das Zinkweiß an den Farbstoff denken. Daß es sich hier um eine chemische und nicht um eine physikalische Lichtwirkung handelt, lag außer Frage. Es kann hier nur der Wasserdampf der Luft in Betracht kommen, denn ein Oxydationsvorgang durch den Sauerstoff kann nicht stattfinden. Wäre im Pariserblau ein durch Luft oxydierbares Radikal vorhanden, so könnte immer nur ein Braun oder Grün entstehen, also kein Verblassen eintreten. Es würde sich dann Ferricyanferrieisen bilden, das in Lösung Braun, im unlöslichen Zustande Grün ist. (Messner.) Dagegen würde für die chemische Wirkung des atmosphärischen Wassers das verschiedene Verhalten des eingeglasten von dem nichteingeglasten Teile der Belichtungsproben sprechen, unter der Annahme von Church, daß sich der Wasserdampf besonders zwischen den Glasplatten kondensieren kann. Aber gerade bei dem entgegengesetzten Verhalten, das die Pariserblaue oft zeigen, indem sie unter Glas manchmal weniger verblassen, als ohne Glasbedeckung, kann dieser Erklärungsversuch allein nicht ausreichen. Prüft man nun das chemische Verhalten des verblaßten Teiles so wird gefunden, daß man das Blau durch oxydierende chemische Agentien leicht wieder herstellen kann. Salpetersäuredämpfe

sowie feuchtes Chlorgas stellen sofort die blaue Farbe an der Oberfläche der Tafeln wieder her. Es kann also aus dem Pariserblau beim Verblassen im Lichte und in Mischung mit Zinkweiß nichts anderes entstanden sein, als Berlinerweiss, also ein Reduktionsprodukt. Es ist die Dunkelreaktion desselben somit ein chemischer Vorgang und zwar eine langsame Oxydation, welche beginnt, sobald das Licht nicht mehr die Reduktion des Blaues unter dem Einflusse des Zinkweiss bewirken kann. Im ersten Augenblick scheinen sich aber die im Dunkeln zurückgehenden Blaue nicht ganz unter diese Regel zu stellen, denn es entsteht ja ein Blau, das wegen seiner anderen Färbung seiner Zusammensetzung nach anscheinend verschieden von dem ursprünglichen ist. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß dasselbe Blau zurückgebildet wird, von dem ausgegangen war, da das neuentstandene ja viel haltbarer ist als das ursprüngliche. Aus der Abhandlung von A. K. Hofmann, ersieht man, daß durch kleine Aenderungen in den Versuchsbedingungen zur Darstellung der Eisencyanblaue immer verschiedene Nüancen erzielt werden.

Die Reduktion von Ferrisalzen im Lichte zu Ferrosalzen ist schon längst bekannt und findet im Blaudruck praktische Anwendung. Angenommen es läge in dem verwendeten Blau ein Ferriferrocyanid zu Grunde, was ja alle Berlinerblaue in der Hauptsache sind, so würde durch das Licht eine Reduktion des extraradikalen Ferrieisen stattfinden und aus dem Ferrisalz ein Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure entstehen. Da nun diese Verbindungen weiß sind, so muß also in den Belichtungsproben ein Aufhellen stattfinden, was ja auch der Fall ist. Bei der nun im Dunkeln einsetzenden Oxydation ist an eine Nichtoxydation des extraradikalen Ferroeisens nicht zu denken, da andernfalls nur das intraradikale Ferroeisen oxydiert werden könnte. Es würde also ein Blau entstehen, das indentisch mit Turnbullblau wäre. Dieses ist bekannlich sehr unbeständig und geht in das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure über. Es kann somit nur das extraradikale Eisen oxydiert werden. Das Zinkoxyd nimmt somit an der Lichtreaktion nicht direkt

Anteil weil sie eine reversible ist, sondern es beschleunigt nur die Wirkung des Lichtes auf das Wasser als Reduktionsmittel der Pariserblaue, ist also in diesem Falle Katalysator.

Das Verblassen der Eisencyanblaue ist somit eine Reduktion und das Zurückgehen eine langsame Oxydation des extraradikalen Eisens.

Es läßt sich auch die Erscheinung erklären, daß einige der zurückgegangenen Blaue und besonders diejenigen, welche ursprünglich unter Glas weniger verblassten beim Wiederbelichten stärker ausbleichen als die nicht eingeglast gewesenen, stark zurückgegangenen Blaue. Schützte das Glas die Blaue vor Einwirkung des ultravioletten Lichtes, so konnte bei diesen Teilen der Aufstriche keine so starke Reduktion eintreten, als ohne Glasbedeckung und beim Zurückgehen konnte dann auch nicht soviel neues stabilieres Blau gebildet werden. Es war also in diesem Teil noch relativ viel ursprüngliches Blau vorhanden, jedenfalls bedeutend mehr als im nicht eingeglasten Teil und es mußte daher auch beim Wiederbelichten ein stärkeres Ausbleichen erfolgen. Bei den Oelaufstrichen erfolgt das Zurückgehen deshalb so langsam, weil das Oel die Farbteilchen vor der oxydierenden Wirkung der Luft schützt.

C. Einfluß der Wasser- und Kaligehalte auf die Zinkweißechtheit der technischen Cyaneisenblaue im Lichte.

Wenn man in der folgenden Tabelle die von Parry und Coste ermittelte Zusammensetzung technischer Pariserblaue betrachtet, so fallen neben den Wassergehalten die relativ hohen Kaliumgehalte auf.

Composition of Eight Samples of Commercial „Pure" Prussian Blue.[1])

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Moisture (lost at 100° C.)	5,61	3,54	5,36	5,45	74,53	5,32	5,56	5,61
Water of combination etc.	15,46	18,18	6,22	13,07	3,08	7,86	14,60	16,93
Cyanogen	37,72	41,10	42,97	37,90	10,64	39,91	40,19	40,86
Iron	29,48	32,16	34,27	30,32	7,97	30,94	31,94	31,25
Aluminium	1,82	0,52	—	3,17	0,72	1,00	1,43	1,52
Alkali metal (Na)	7,60K	4,50K	7,72K	2,25K	1,06K	11,31Na	2,52	0,67
Alkaline sulphate	2,31	—	3,46	7,84	2,00	3,66	3,76Na	3,07

Ob nun die neuesten deutschen Fabrikate von Pariserblauen etc. ähnliche Zusammensetzung haben, sollen die weiteren Untersuchungen ergeben. Es entstand nun die Frage, in welchem Verhältnis die so hohen Kaligehalte zur Zinkweißechtheit dieser Blaue im Lichte stehen.

Um diese zu lösen, wurden von sämtlichen zu den beschriebenen Versuchen verwendeten technischen Blauen Kaliumbestimmungen gemacht und die erhaltenen Resultate mit denen der Belichtungsversuche verglichen. Um gleichzeitig die Richtigkeit meiner schon durch die Resultate der erwähnten Belichtungsversuche gewonnenen Anschauung, daß die Wassergehalte der technischen Blaue ihrer Zinkweißechtheit im Lichte nicht hinderlich sind, zu kontrollieren, wurden auch Wasserbestimmungen ausgeführt. Chérix fand im Jahre 1908 einen Zusammenhang zwischen Kalium und Wassergehalt in den technischen Pariserblauen derart, daß mit der Abnahme des Wassergehaltes der Kaliumgehalt zunimmt.

[1]) Parry und Coste S. 188.

Zunächst wurde, wie dies Chérix ausführte das Wasser bestimmt, welches bei 110°C. aus diesen Farbstoffen entfernt werden konnte. Beim Wägen zeigte sich, daß die so getrockneten Blaue äußerst hygroskopisch sind. Es mußten daher die Wägungen in gut schließenden Wägegläschen vorgenommen werden. Das Wasser war auf diese Weise sehr schwer zu entfernen und es mußte um Gewichtskonstanz erhalten zu werden, das Trocknen 14 Tage bis 3 Wochen fortgesetzt werden. Die löslichen Blaue verloren bei diesem Trockenprozess vollständig ihre Löslichkeit, was ihre Koloidnatur beweist. Schon ein Trocknen von 2 Stunden genügte, um dieselben vollständig unlöslich zu machen. Doch zogen sie schon nach kurzem Erhitzen wieder Wasser aus der Luft an.

Der Gesamtwassergehalt wurde durch Verbrennen der Farbstoffe ermittelt. Es zeigten sich auch da Unterschiede in den zwei Reihen von Fabrikaten. Die Blaue von V. verbrannten sehr schön und leicht, was bei den B.-Blauen nicht der Fall war.

Einige Schwierigkeiten boten die Kaliumbestimmungen. Das Zersetzen der Farbstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure, wie es Chérix vornahm, zeigte sich als sehr umständlich und zeitraubend. Bis die Zersetzung von 0,5—1g Substanz erfolgt war dauerte es mindestens 1 Stunde, wobei die Masse stark aufschäumte. Es war daher große Vorsicht geboten, wenn keine Verluste entstehen sollten. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure, was äußerst vorsichtig geschehen mußte und wieder sehr viel Zeit in Anspruch nahm, blieb ein ziemlich schwer lösliches Salzgemisch zurück. Diese Operationen mussten in einer großen Platinschale vorgenommen werden.

Diese Umständlichkeiten kann man vermeiden, wenn man die Blaue durch Glühen zersetzt, wobei man bei etwas Aufmerksamkeit während des Verglühens, Verluste nicht erleidet. 0,5—1g wurden in einem Porzellantiegel gut ausgebreitet und bei aufgesetztem Deckel erhitzt, bis der Boden des Tiegels rotglühend geworden war. Dann wurde die Flamme entfernt und der Deckel etwas abgehoben, damit

Luft zutreten konnte. Es verglimmte dann der Farbstoff ohne zu sprühen langsam durch die ganze Masse hindurch und sinterte dabei fest zusammen, ohne sich an die Tiegelwand fest anzulegen. Dann wurde die Flamme wieder untergestellt und die Masse ohne Deckel 20 Minuten weiter geglüht. Der Glührückstand ließ sich leicht mit einem Spatel aus dem Tiegel entfernen. Um evtl. zurückbleibende Teile nicht zu verlieren spülte ich den Tiegel mit einigen Tropfen konzentrierter warmer Salzsäure aus. Nach dem Befeuchten des Glührückstandes mit konzentrierter Salzsäure konnte derselbe leicht unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure gelöst werden. Diese Methode lieferte sehr gute Resultate, nur ist dabei zu beachten, dass man den Farbstoff nicht in zu hoher Schichte einträgt, da es vorkam, dass nach 10 Minuten langem Glühen, nachdem der Deckel schon abgenommen war und also Luft zutreten konnte, beim Lösen des Rückstandes immer noch Blau vorhanden war. Das Glühen ist mindestens 20 Minuten fortzusetzen um solche Nebenerscheinungen zu vermeiden.

Bei einem B.-Blau, dem Excelsiorblau trat beim Erhitzen Ammoniak auf. Die Menge desselben wurde durch Titration bestimmt. Das Blau wurde mit Kaliumhydoxyd zersetzt und das entstehende Ammoniak in $\frac{n}{10}$ Salzsäure eingeleitet. Nach dem Zurücktitrieren ergab sich ein Gehalt von 3,28% Ammoniak.

Im Excelsiorblau ist auch etwas lösliches Blau vorhanden. Der Ammoniakgehalt dürfte von ungenügendem Auswaschen des Produktes herrühren.

Analysenresultate.

Wasserbestimmungen bei 110° C in

1. Blauen von V.

Stahlblau 00 hellst

0,6267 g	Substanz	0,0131 g	Wasserverl.	entspr.	2,09%
0,6413 „	„	0,0152 „	„	„	2,37 „
1,0092 „	„	0,0219 „	„	„	2,17 „

Mittlerer Wert **2,21%**

Stahlblau 00 dunkel

0,8739 g	Substanz	0,0208 g	Wasserverl.	entspr.	2,38%
0,6859 „	„	0,0171 „	„	„	2,48 „
0,8125 „	„	0,0195 „	„	„	2,40 „

Mittlerer Wert **2,42%**

Stahlblau 00 hell

0,7551 g	Substanz	0,0182 g	Wasserverl.	entspr.	2,41%
0,8582 „	„	0,0218 „	„	„	2,54 „
0,5476 „	„	0,0138 „	„	„	2,52 „

Mittlerer Wert **2,49%**

Bronceblau 00 hell

0,8659 g	Substanz	0,0226 g	Wasserverl.	entspr.	2,61%
0,6181 „	„	0,0157 „	„	„	2,54 „
0,5476 „	„	0,0192 „	„	„	2,56 „

Mittlerer Wert **2,57%**

Bronceblau 00 dunkel

0,7103 g	Substanz	0,0282 g	Wasserverl.	entspr.	3,97%
0,5255 „	„	0,0185 „	„	„	3,52 „
1,1208 „	„	0,0371 „	„	„	3,31 „

Mittlerer Wert **3,60%**

Pariserblau 00 extra

0,6461 g	Substanz	0,0325 g	Wasserverl.	entspr.	5,03%
0,5902 „	„	0,0278 „	„	„	4,71 „
0,5774 „	„	0,0302 „	„	„	5,23 „

Mittlerer Wert **4,99%**

Pariserblau 00 löslich

0,7168 g	Substanz	0,0486 g	Wasserverl.	entspr.	6,78%
0,5922 „	„	0,0395 „	„	„	6,67 „
0,4618 „	„	0,0321 „	„	„	6,95 „

Mittlerer Wert **6,80%**

Pariserblau 00 extra löslich

1,1702 g	Substanz	0,0756 g	Wasserverl.	entspr.	6,46%
0,8238 „	„	0,0519 „	„	„	6,30 „
1,0230 „	„	0,0622 „	„	„	6,08 „

Mittlerer Wert **6,28%**

2. Blaue von B.

Stahlblau hell hell

0,5821 g	Substanz	0,0169 g	Wasserverl.	entspr.	2,91%
0,5394 „	„	0,0153 „	„	„	2,84 „
0,7584 „	„	0,0201 „	„	„	2,65 „

Mittlerer Wert **2,80%**

Stahlblau dunkel

0,5398 g	Substanz	0,0217 g	Wasserverl.	entspr.	4,02%
0,4880 „	„	0,0185 „	„	„	3,79 „
0,9481 „	„	0,0366 „	„	„	3,86 „

Mittlerer Wert **3,89%**

Stahlblau kupferig

1,0953 g	Substanz	0,0724 g	Wasserverl.	entspr.	6,61%
0,7531 „	„	0,0482 „	„	„	6,40 „
0,9763 „	„	0,0619 „	„	„	6,34 „

Mittlerer Wert **6,45%**

Stahlblau extra fein

0,8925 g	Substanz	0,0623 g	Wasserverl.	entspr.	6,98%
0,9138 „	„	0,0658 „	„	„	7,20 „
0,7748 „	„	0,0554 „	„	„	7,15 „

Mittlerer Wert **7,11%**

Berlinerblau löslich

0,9528 g	Substanz	0,0687 g	Wasserverl.	entspr.	7,21%
0,8464 „	„	0,0597 „	„	„	7,17 „
0,8730 „	„	0,0612 „	„	„	7,01 „

Mittlerer Wert **7,13%**

Berlinerblau unlöslich

0,9666 g	Substanz	0,0749 g	Wasserverl.	entspr.	7,49%
0,7883 „	„	0,0611 „	„	„	7,75 „
1,0533 „	„	0,0809 „	„	„	7,68 „

Mittlerer Wert **7,64%**

Excelsiorblau

0,7858 g	Substanz	0,0598 g	Wasserverl.	entspr.	7,61%
0,7926 „	„	0,0608 „	„	„	7,67 „
0,7142 „	„	0,0565 „	„	„	7,91 „

Mittlerer Wert **7,73%**

Blau A.M.B. unlöslich

0,8432 g	Substanz	0,0818 g	Wasserverl.	entspr.	9,70%
0,8578 „	„	0,0827 „	„	„	9,64 „
0,9025 „	„	0,0908 „	„	„	10,06 „

Mittlerer Wert **9,80%**

Blau A.M.B. löslich

0,8244 g	Substanz	0,0864 g	Wasserverl	entspr.	10,48%
1,0168 „	„	0,1087 „	„	„	10,69 „
1,0397 „	„	0,1124 „	„	„	10,81 „

Mittlerer Wert **10,66%**

Gesamtwasserbestimmungen.

1. Blaue von V.

Stahlblau 00 hellst

0,3689 g	Substanz	0,0214 g	Wasserverl.	entspr.	5,80%
0,6643 „	„	0,0378 „	„	„	5,69 „
0,3846 „	„	0,0225 „	„	„	5,85 „

Mittlerer Wert **5,78%**

Stahlblau 00 dunkel

0,5958 g	Substanz	0,0314 g	Wasserverl.	entspr.	5,27%
0,4022 „	„	0,0218 „	„	„	5,42 „
0,7335 „	„	0,0402 „	„	„	5,48 „

Mittlerer Wert **5,39%**

Stahlblau 00 hell

0,5354 g	Substanz	0,0325 g	Wasserverl.	entspr.	6,07%
0,4181 „	„	0,0276 „	„	„	6,60 „
0,3322 „	„	0,0203 „	„	„	6,11 „

Mittlerer Wert **6,26%**

Bronceblau 00 hell

0,5821 g	Substanz	0,0386 g	Wasserverl.	entspr.	6,63%
0,8218 „	„	0,0512 „	„	„	6,23 „
0,6687 „	„	0,0436 „	„	„	6,52 „

Mittlerer Wert **6,46%**

Bronceblau 00 dunkel

0,6145 g	Substanz	0,0413 g	Wasserverl.	entspr.	6,72%
0,5796 „	„	0,0382 „	„	„	6,59%
0,6539 „	„	0,0446 „	„	„	6,82 „

Mittlerer Wert **6,71%**

Pariserblau 00 extra

0,5793 g	Substanz	0,0624 g	Wasserverl.	entspr.	10,77%
0,4095 „	„	0,0428 „	„	„	10,45 „
0,5180 „	„	0,0517 „	„	„	9,98 „

Mittlerer Wert **10,40%**

Pariserblau 00 löslich

0,4974 g	Substanz	0,0495 g	Wasserverl.	entspr.	9,95%
0,5923 „	„	0,0616 „	„	„	10,40 „
0,5375 „	„	0,0551 „	„	„	10,25 „

Mittlerer Wert **10,2%**

Pariserblau 00 extra löslich

0,5534 g	Substanz	0,0559 g	Wasserverl.	entspr.	10,10%
0,6017 „	„	0,0612 „	„	„	10,17 „

Mittlerer Wert **10,13%**

2. Blaue von B.

Stahlblau hell hell

0,8827 g	Substanz	0,0512 g	Wasserverl.	entspr.	5,80%
0,5735 „	„	0,0351 „	„	„	6,12 „
0,6613 „	„	0,0418 „	„	„	6,32 „

Mittlerer Wert **6,08%**

Stahlblau dunkel

0,4688 g	Substanz	0,0376 g	Wasserverl.	entspr.	8,02%
0,4102 „	„	0,0336 „	„	„	8,19„
0,5036 „	„	0,0418 „	„	„	8,30„

Mittlerer Wert **8,17%**

Stahlblau kupferig

0,5748 g	Substanz	0,0503 g	Wasserverl.	entspr.	8,75%
0,4320 „	„	0,0394 „	„	„	9,12„
0,4592 „	„	0,0411 „	„	„	8,95„

Mittlerer Wert **8,94%**

Stahlblau extra fein

0,4952 g	Substanz	0,0517 g	Wasserverl.	entspr.	10,44%
0,5146 „	„	0,0546 „	„	„	10,61„
0,6157 „	„	0,0649 „	„	„	10,54„

Mittlerer Wert **10,53%**

Berlinerblau löslich

0,4342 g	Substanz	0,0498 g	Wasserverl.	entspr.	11,47%
0,4437 „	„	0,0513 „	„	„	11,56„
0,5040 „	„	0,0566 „	„	„	11,23„

Mittlerer Wert **11,42%**

Berlinerblau unlöslich

0,4044 g	Substanz	0,0457 g	Wasserverl.	entspr.	11,30%
0,4544 „	„	0,0521 „	„	„	11,48„
0,3967 „	„	0,0465 „	„	„	11,72„

Mittlerer Wert **11,50%**

Excelsiorblau

0,3322 g Substanz	0,0602 g Wasserverl.	entspr.	18,12%
0,3810 „ „	0,0703 „ „	„	18,45 „
0,3528 „ „	0,0652 „ „	„	18,48 „

Mittlerer Wert **18,35**%

Blau A.M.B. unlöslich

0,3270 g Substanz	0,0785 g Wasserverl.	entspr.	24,00%
0,2446 „ „	0,0594 „ „	„	24,28 „
0,2931 „ „	0,0713 „ „	„	24,32 „

Mittlerer Wert **24,20**%

Blau A.M.B. löslich

0,3506 g Substanz	0,0851 g Wasserverl.	entspr.	24,24%
0,3288 „ „	0,0798 „ „	„	24,27 „
0,3457 „ „	0,0834 „ „	„	24,12 „

Mittlerer Wert **24,21**%

Kalibestimmungen.

Blaue von V.

Name der Farbe	g. Substanz	K_2SO_4	K_2	%	mittl. Wert
Stahlblau 00 hellst	0,4611	0,1241	0,0557	12,09	
	0,5155	0,1395	0,0626	12,15	12,12%
Stahlblau 00 dunk.	0,8134	0,2192	0,0984	12,11	
	0,5561	0,1423	0,0639	11,49	11,80 „
Stahlblau 00 hell	0,6049	0,1532	0,0687	11,37	
	0,3840	0,0996	0,0653	11,65	11,51 „
Bronceblau 00 hell	0,4637	0,1173	0,0526	11,36	
	0,4426	0,1124	0,0504	11,40	11,38 „
Bronceblau 00 dkl.	0,3958	0,0900	0,0504	10,21	
	0,5526	0,1234	0,0554	10,03	10,12 „

Name der Farbe	g. Substanz	K_2SO_4	K_2	%	mittl. Wert
Pariserblau 00 extra	0,8776	0,1546	0,0694	9,96	
	0,5761	0,1178	0,0529	9,2	9,58%
Pariserblau 00 lösl.	0,8464	0,1940	0,0871	10,29	
	1,2406	0,2815	0,1264	10,19	10,24 „
Pariserblau 00 ext. löslich	0,6628	0,1501	0,0674	10,17	
	0,9846	0,2213	0,0993	10,9	10,13 „

Blaue von B.

Stahlblau hell hell	0,6700	0,1712	0,0768	11,47	
	0,5522	0,1254	0,0563	11,71	11,59%
Stahlblau dunkel	0,5776	0,1290	0,0579	10,03	
	0,9434	0,2087	0,0937	9,94	9,98 „
Stahlblau kupferig	0,5724	0,1202	0,0539	9,43	
	0,6838	0,1448	0,0650	9,51	9,47 „
Stahlblau extrafein	0,7112	0,1416	0,0636	8,94	
	0,8671	0,1765	0,0792	9,14	9,04 „
Berlinerblau lösl.	0,9443	0,1916	0,0860	9,11	
	0,8941	0,1834	0,0823	9,21	9,16 „
Berlinerblau unlösl.	0,7408	0,1384	0,0621	8,39	
	0,6722	0,1244	0,0558	8,31	8,35 „
Excelsiorblau	0,6201	0,0443	0,0199	3,21	
	0,7761	0,0620	0,0278	3,59	3,40 „
Blau A. M. B. unlösl.	0,5710	0,0243	0,0109	1,91	
	0,5096	0,0182	0,0082	1,61	1,76 „
Blau A. M. B. lösl.	0,5206	0,0240	0,0107	2,07	
	0,8504	0,0312	0,0140	1,65	1,86 „

In den folgenden Tabellen sind die mittleren Werte der Wasser- und Kalibestimmungen eingetragen.

Blaue von V.

Name der Farbstoffe	Wasserverl. bei 110° C.	Gesamtwasser	b. 110° C. zurückbl. Wasser	Kalium
Stahlblau 00 hellst	2,21%	5,78%	3,57%	12,12%
Stahlblau 00 dunkel	2,42 „	5,39 „	2,97 „	11,80 „
Stahlblau 00 hell	2,49 „	6,26 „	3,77 „	11,51 „
Bronceblau 00 hell	2,57 „	6,46 „	3,99 „	11,38 „
Bronceblau 00 dunkel	3,60 „	6,71 „	2,91 „	10,12 „
Pariserblau 00 extra	4,99 „	10,40 „	5,41 „	9,58 „
Pariserblau 00 löslich	6,28 „	10,10 „	3,82 „	10,24 „
Pariserblau 00 extra lösl.	6,80 „	10,20 „	3,40 „	10,13 „

Blaue von B.

Stahlblau hell hell	2,80%	6,08%	3,28%	11,59%
Stahlblau dunkel	3,89 „	8,17 „	4,28 „	9,98 „
Stahlblau kupferig	6,45 „	8,94 „	2,49 „	9,47 „
Stahlblau extra fein	7,11 „	10,53 „	3,43 „	9,04 „
Berlinerblau löslich	7,13 „	11,42 „	4,29 „	9,16 „
Berlinerblau unlöslich	7,64 „	11,50 „	3,86 „	8,35 „
Excelsiorblau	7,73 „	18,35 „	10,62 „	3,40 „
Blau A. M. B. unlösl.	9,80 „	24,20 „	14,40 „	1,76 „
Blau A. M. B. löslich	10,66 „	24,21 „	13,55 „	1,86 „

Diese Resultate sind durchaus analog den von Chérix erhaltenen. Mit dem zunehmenden Kaliumgehalt nimmt also tatsächlich der Wassergehalt der einzelnen Blaue ab. Dies trifft sowohl für das Gesamtwasser, wie für das bei 110°C. bestimmte zu. Nur die löslichen Blaue reihen sich nicht ganz genau ein, doch sind die Differenzen sehr gering.

Ich lasse zum Vergleiche eine Tabelle von Chérix folgen.

Bleus de Prusse industriels.[1])

No.	Désignation des Bleus	K	H_2O à 110° %	H_2O totale %
1	Bleu d' acier clair B	11,57	1,60	4,73
2	„ „ „ „ „	11.20	1,60	5,01
3	„ „ „ „ „	11,12	1,41	4,39
4	„ „ „ foncé B	11,49	1,65	5,36
5	Bleu de Paris ord. B	9,48	4,21	11,13
6	„ „ „ nuance violette	8,83	8,56	16.72
7	„ „ „ foncé M	8,20	5,12	13,59
8	„ „ „ „ „	8,20	5,15	12,61
9	Bleu d' acier cuivré B	9,80	3,81	10,61
10	Bleu de Paris très foncé	7,05	8.54	18,04
11	Bleu soluble S	11,36	4,04	10,24
12	„ „ B	11,24	3,08	7,37
13	Bleu du prussiate de soude	2,58(Na)	—	21,67
14	„ „ „ „ chaux	0,28	11,69	29,58

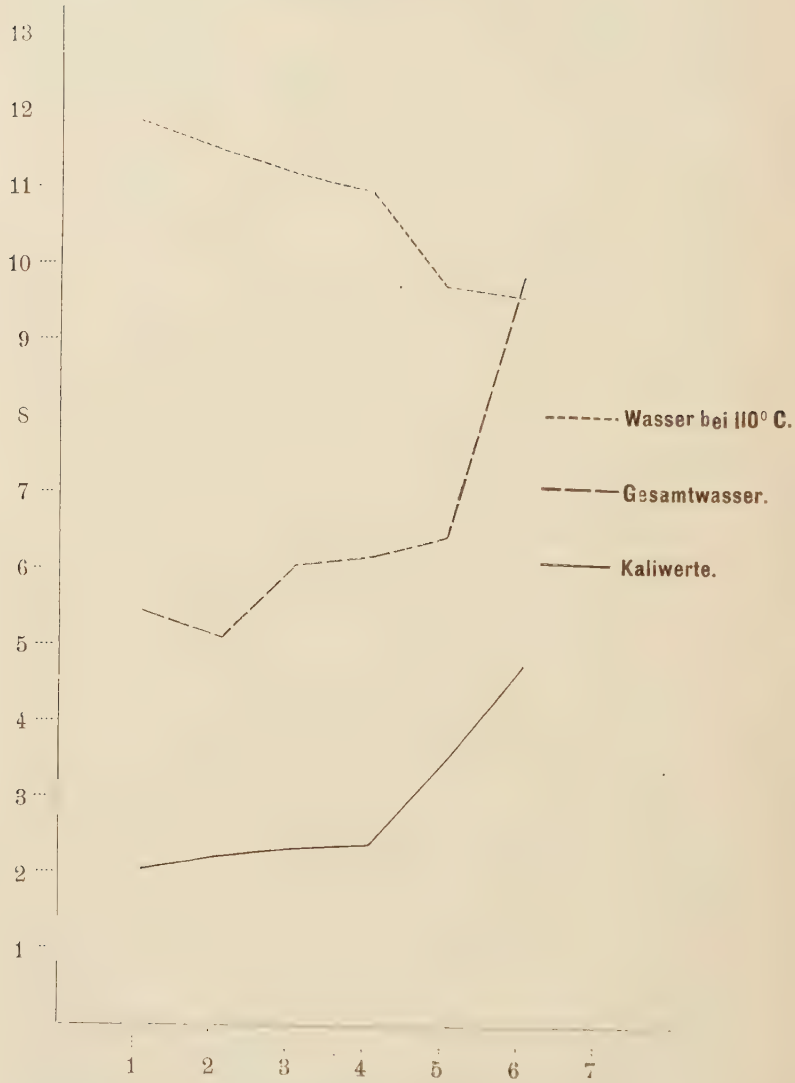
D' après l' azote.

Bei den folgenden graphischen Darstellungen der erhaltenen Wasser- und Kaligehalte sind nur die in Wasser unlöslichen Blaue, als für die Malerei allein von Interesse, berücksichtigt.

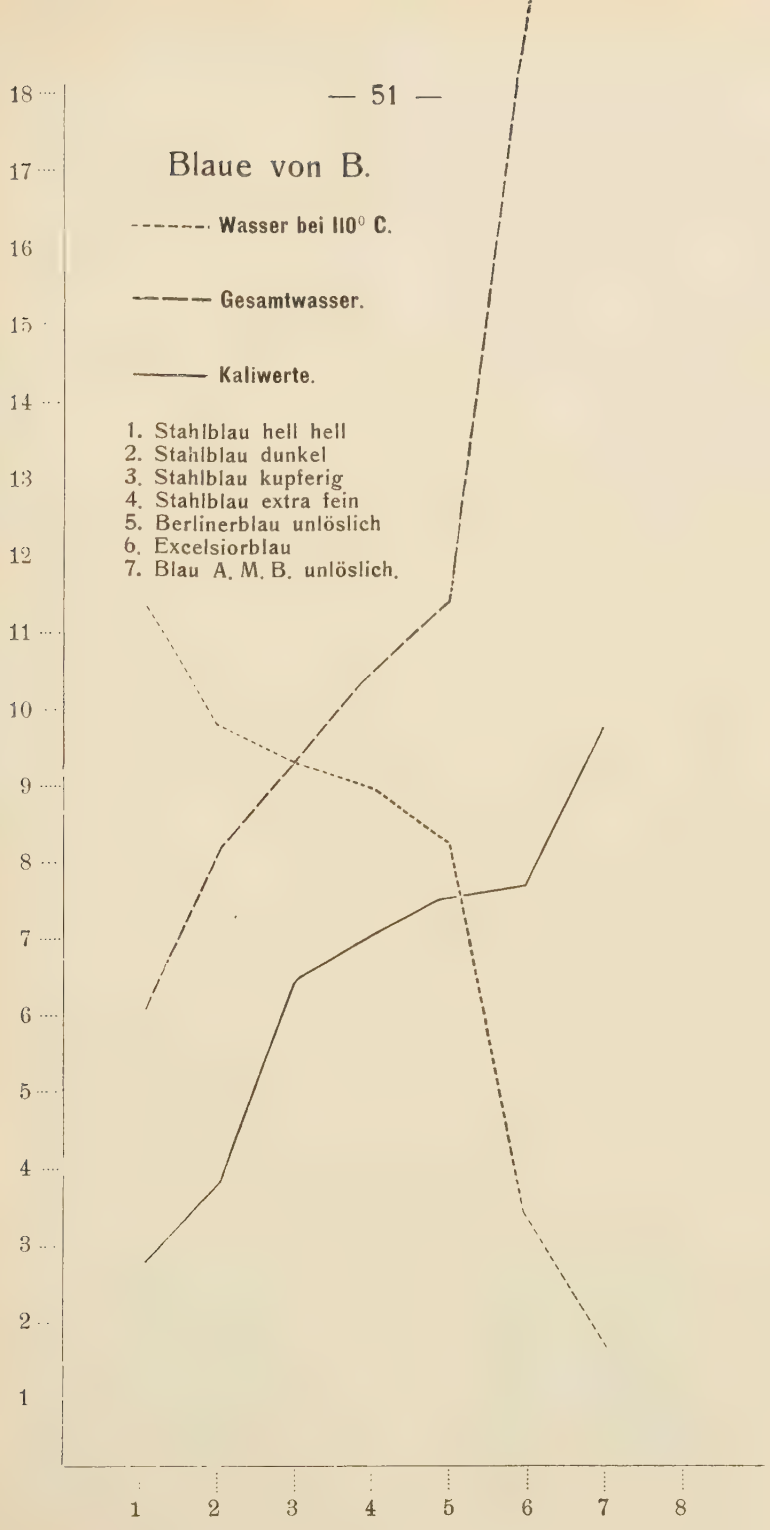
Bei den V.-Blauen zeigt sich, daß die Unterschiede der einzelnen Kali- wie Wasserwerte sich nicht in großen Intervallen bewegen. Die Differenz zwischen den Anfangs- und Endgliedern beträgt bei den Kaligehalten nur 2,54%, bei den Wassergehalten 4,62% für das Gesamtwasser und 2,78% für den Wasserverlust bei 110° C., (siehe Zeichnung auf Seite 50).

[1]) Chérix: Dissertation par Charles Chérix. Lausanne Page 37.

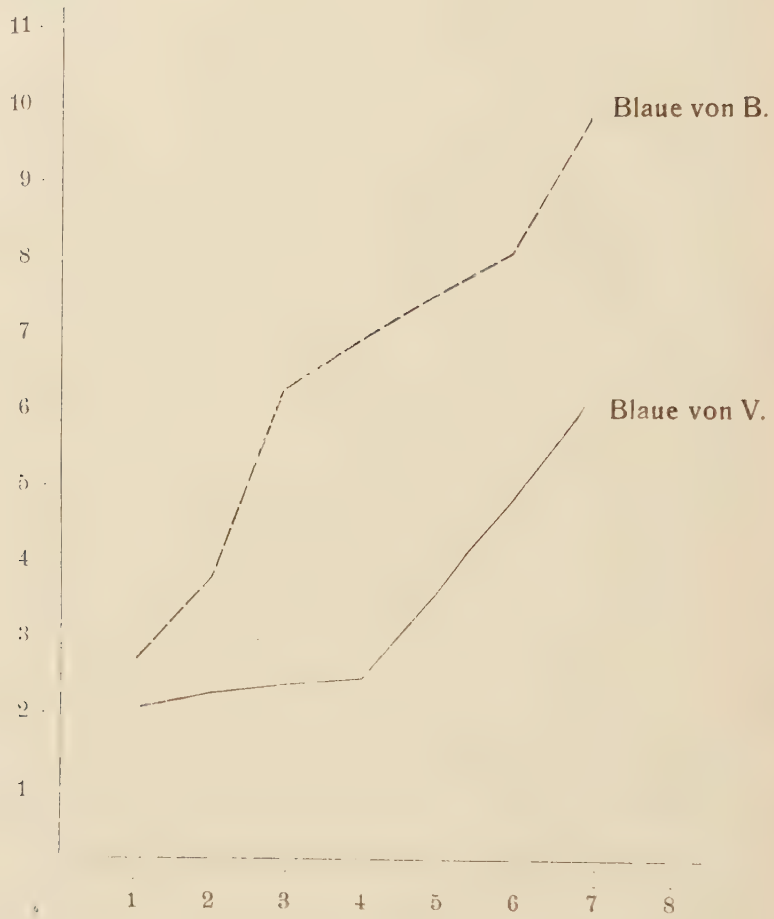
Blaue von V.



1. Stahlblau 00 hellst
2. Stahlblau 00 dunkel
3. Stahlblau 00 hell
4. Bronceblau 00 hell
5. Bronceblau 00 dunkel
6. Pariserblau 00 extra


Blaue von B.
Wasser bei 110° C.
Gesamtwasser.
Kaliwerte.
1. Stahlblau hell hell
2. Stahlblau dunkel
3. Stahlblau kupferig
4. Stahlblau extra fein
5. Berlinerblau unlöslich
6. Excelsiorblau
7. Blau A. M. B. unlöslich.
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
6
7
8

Wasserverlust bei 110° C. in Blauen von V. und B.

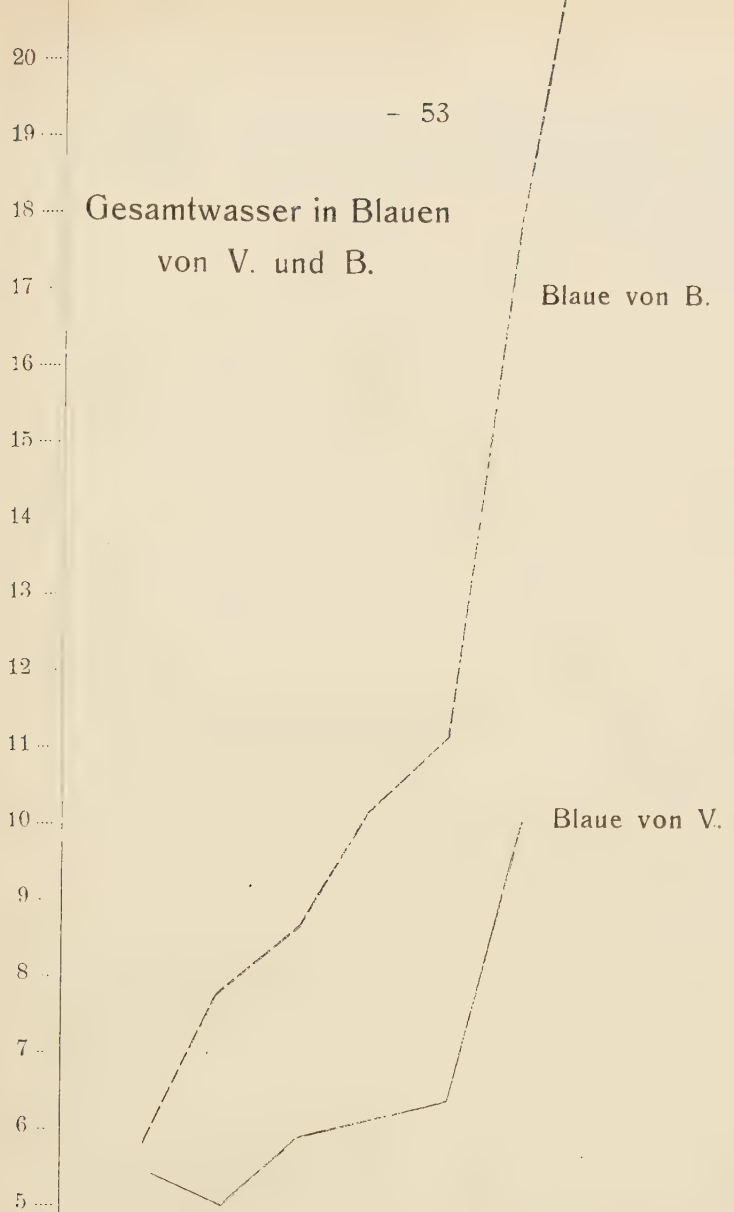


Blaue von V.

1. Stahlblau 00 hellst
2. Stahlblau 00 dunkel
3. Stahlblau 00 hell
4. Bronceblau 00 hell
5. Bronceblau 00 dunkel
6. Pariserblau 00 extra
7. Pariserblau 00 löslich.

Blaue von B.

1. Stahlblau hell hell
2. Stahlblau dunkel
3. Stahlblau kupferig
4. Stahlblau extrafein
5. Berlinerblau unlöslich
6. Excelsiorblau
7. Blau A. M. B. unlöslich.



Blaue von V.

1. Stahlblau 00 hellst
2. Stahlblau 00 dunkel
3. Stahlblau 00 hell
4. Bronceblau 00 hell
5. Bronceblau 00 dunkel
6. Pariserblau 00 extra

Blaue von B.

1. Stahlblau hell hell
2. Stahlblau dunkel
3. Stahlblau kupferig
4. Stahlblau extrafein
5. Berlinerblau unlöslich
6. Excelsiorblau
7. Blau A. M. B. unlöslich.

Blaue von V.

1 Stahlblau 00 hellst
2. Stahlblau 00 dunkel
3. Stahlblau 00 hell
4. Bronceblau 00 hell
5. Bronceblau 00 dkl.
6. Pariserblau 00 extra.

Blaue von B.

1. Stahlblau hell hell
2. Stahlblau dunkel
3 Stahlblau kupfrig
4. Stahlblau extrafein
5. Berlinerblau unlöslich
6. Excelsiorblau
7. Blau A. M. B. unlöslich.

Anders ist das Bild bei den Blauen von B. (siehe Seite 51). Hier sind die Unterschiede besonders der Anfangs- und Endglieder der Gesamtwasserkurve und der Kaliumkurve ganz bedeutende. Bei den Kaliwerten beträgt der Unterschied 9,83% gegen 2,54% bei den V.-Blauen und beim Gesamtwasser sogar 18,12% gegen 4,62%. Der Wasserverlust bei 110° ergab eine Differenz von 7% zwischen den Anfangs- und Endgliedern. Deutlich zeigt sich im Diagramm das starke Zunehmen des Wassergehaltes. Besonders große Zunahmen äußern sich in einem starken Knick der Kurve nach aufwärts, während der entsprechende Kaliwert auch einen starken Knick der Kurve aber nach abwärts hervorbringt.

Besonders deutlich treten die Unterschiede der zwei Gruppen von Fabrikaten hervor, wenn man die einzelnen Werte direkt in einem Diagramm vergleicht. Der Wasserverlust bei 110°C. ergab bei den V.-Blauen 5 Vertreter, welche einen Wassergehalt von nur 2—3% hatten, während die anderen nur e i n Blau in dieser Grenze aufweisen können und die anderen Werte weit auseinandergehen, was sich im Diagramm sehr gut zeigt. (Siehe Seite 52).

Bei den Gesamtwassergehalten zeigt sich dieser Unterschied vervielfacht. Der höchste Wert der V.-Blaue deckt sich mit dem höchsten Wassergehalt der B.-Blaue bei 110°C., während der entsprechende Wassergehalt derselben noch um 13,8% höher ist. Die Kurven gehen daher auch ganz gewaltig auseinander. (Siehe Seite 53). Der Vergleich der Kaliumkurven zeigt ungefähr das umgekehrte Bild, da nun die Kurve der B.-Werte fällt und die V.-Werte die höchsten sind. (Siehe Seite 54).

Die V.-Blaue lieferten somit bedeutend niedrigere Wassergehalte und entsprechend höhere Kaliwerte. Da nun gerade diese Blaue in Mischung mit Zinkweiß beim Belichten die besten Resultate ergaben, so konnte man voraussetzen, daß die Ursache der relativen Zinkweißechtheit wahrscheinlich in ihren hohen Kaliumgehalten und den entsprechend geringen Wassermengen zu finden sein werde. Ordnet man die Belichtungsproben nach dem Grad des Ver-

blassens (siehe Tabellen S. 31—32), und vergl. damit die Tabelle der Wasser- und Kaliumgehalte, so ergibt sich tatsächlich eine ganz überraschende Uebereinstimmung. Wegen der größeren Deutlichkeit und Genauigkeit der Resultate bei den Oelaufstrichen wurden auch diese zum Vergleich herangezogen. Es zeigte sich nun unzweifelhaft, daß die Blaue mit höchsten Kaliumgehalten und den entsprechend kleinsten Wassergehalten bei der Belichtung die besten Resultate ergeben hatten, während diejenigen mit niedrigem Gehalt an Kali demgemäß hohen Gehalt an Wasser die im Zinkweiß unechtesten Aufstriche lieferten. Das schlechtere Verhalten der Blaue von B. gegenüber den anderen Fabrikaten erklärt sich nun ohne weiteres aus dieser Ursache. Es stehen somit Zinkweißechtheit im Lichte und Kaliumgehalt im direkten, die Wassergehalte im indirekten Verhältnis zur Zinkweißechtheit der betreffenden Blaue. Hiemit hat man ein Mittel an der Hand, um durch die Wasser- bezw. Kaliumbestimmung einen direkten Schluß auf die Lichtechtheit eines zu untersuchenden Blaues ziehen zu können. Es sind also gerade die stark kalihaltigen Produkte im Zinkweiß im Lichte die haltbarsten, während auf der andern Seite die Excelsiorblaue und die Blaue A. M. B., welche die niedrigsten Kaligehalte aufweisen, im Zinkweiß sich als die lichtunechtesten erwiesen. Hieraus folgt ohne weiteres, daß ein theoretisches Berlinerblau ohne Kaliumgehalt am lichtunechtestesten sein muß.

Diese Untersuchungen ergaben also, daß der Uebergang der Berlinerblaudarstellung von der direkten zur indirekten, Fabrikate mit hohen Kaliumgehalten liefernden Methode nicht nur eine Verbesserung der Nüance und des Färbevermögens dieser Fabrikate brachte, sondern auch eine solche der Lichtechtheit. Die hohen Kaliumgehalte der technischen Pariserblaue stellen also nicht nur keine technische Verunreinigung dar, sondern sie sind zur Erzielung der schönsten Nüancen ebenso notwendig wie z. B. der Gehalt an Bleisulfat in den hellsten Chromgelben zur Erzielung des zitronengelben Tones und tragen im Gegensatze zum Chromgelb Zitron zur Erhöhung der Lichtechtheit dieser chemischen Cyaneisenfarben bei.

Ich komme zum Schluße dieser Betrachtung auf die Auffassung von Church, sowie Parry und Coste (siehe die Tabelle) zurück, daß die Kaligehalte der technischen Pariserblaue ausschließlich oder teilweise auf Adsorption der bei ihrer Fabrikation entstehenden Kaliumsalze, oder auf die Anwesenheit von löslichem Blau zurückzuführen sei, welches nach H. Skraup[1]) Kalium im Molekül enthält. Wenn es auch bekannt ist, daß die Pariserblaue Colloide sind und daher fremde Salze leicht adsorbieren, die sich dann schwer auswaschen lassen, wie dies auch bei Guignetgrün bezügl. der Borsäure bekannt ist, so sind doch so hohe Kaliumgehalte, wie sie in einzelnen technischen unlöslichen Pariserblauen gefunden wurden, keinesfalls mit der Annahme von vorhandenem löslichen Blau zu erklären.

Diesbezüglich ist erwähnenswert, daß schon Franz Reindel[2]) im Jahre 1867 das Berlinerblau als $Fe_3\,Cfy.\,{}^{K}_{Fe_2}\}\,Cfy$ bezeichnet, daß Messner[3]) in einem, aus Weißteig durch Oxydation mit Salpetersäure hergestelltem Blau 11,01% Kali fand und daß der Weißteig selbst als in Wasser unlösliche Verbindung nach Müller und Treadwell die Zusammensetzung $K_2\,Fe.Fe\,(CN)_6$ bezw. $K_4\,Fe_4\,(Fe\,CN)_6)_3$ hat, also 22,9 bezw. 15,6% Kali enthält, sowie daß nach Hofmann[4]) das ebenfalls unlösliche Williamsonsviolett

$$K\,(Fe\,Cy_6) \equiv Fe \equiv Fe\,(Cy_6)\,K + 2\,H_2O$$

und der Blausäurerückstand

$$K_2\,Fe\,Cy_6 = Fe_2 = Fe\,Cy_6\,K_2$$ [5])

ist.

Die aus dem Weißteig nach der technischen Methode hergestellten Pariserblaue müßten also abgesehen von den etwas adsorbierten Kalisalzen auch im Molekül befindliches Kali enthalten und zwar wie Hofmann zeigte, um so mehr,

[1]) Ann. **186** 374 (1877).
[2]) Journ. f. pr. Chemie **102** 38 (1867).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9** 126 (1895).
[4]) Ann. **340** 267 (1905).
[5]) Ann. **342** 364 1905).

je weniger bei der Fabrikation eine Säure einwirken konnte. Es hängt also ganz von dem Verfahren der Oxydation ab, wieviel Kali in dem Molekül der herzustellenden Blaue verbleibt. Diesem Gehalte und nicht dem an adsorbierten Kalisalzen muß man die von mir beobachtete erhöhte Zinkweißechtheit der technischen Pariserblaue im Lichte zuschreiben.

II. Teil.

Ueber Turnbullsblau und Berlinerblau.

Einleitung.

Die Frage, ob Turnbullsblau identisch mit Berlinerblau ist oder nicht, hat bisher eindeutige Lösung noch nicht gefunden. Die Ursachen hierfür liegen teils in der Unverbindlichkeit, an welcher die üblichen analytischen Constitutionsbestimmungsweisen beim Turnbullsblau als sehr labiler Verbindung scheitern, teils wie ich glaube darin, daß dieses Problem bisher nicht vom allgemeinen Standpunkte aus aufgefaßt wurde.

In der Ferro- bezw. Ferricyanwasserstoffsäure kann der Wasserstoff sowohl durch 3- als durch 2wertiges Eisen ersetzt werden. Es ergeben sich dann 4 Möglichkeiten: Wird der Wasserstoff der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Ferroeisen ersetzt, so entsteht eine weiße Verbindung, das Berlinerweiß, ein Ferrokaliumferrocyanid. Tritt Ferrieisen ein, so erhält man das lösliche Berlinerblau (Ferrikaliumferroxyanid) oder das unlösliche Berlinerblau (Ferriferrocyanid). Ersetzt man den Wasserstoff der Ferricyanwasserstoffsäure durch Ferroeisen, so erhält man eine blaue Verbindung, die den Namen Turnbullsblau erhielt. Tritt in der Ferricyanwasserstoffsäure an Stelle des Wasserstoffes Ferrieisen, so erhält man eine lösliche braune Verbindung, aus der sich nach Messner (a. a. o.) beim längeren Stehen das Berlinergrün abscheidet. Aus dem Eisenkaliumferrocyanid (Berlinerweiß) lassen sich, wie im ersten Teile dieser Arbeit erwähnt wurde durch Oxydationsmittel die technischen Pariserblaue (unlösliche Ferrikaliumferrocyanide) gewinnen. Der Uebersicht wegen möchte ich hier erwähnen, wie die genannten vier Eisencyanverbindungen durch Oxydationsmittel verändert werden. Beim Berlinerweiß findet spontane Oxydation am extraradikalen Ferrorest statt unter

Bildung von Berlinerblau. Der Ferrocyanrest wird zunächst auch durch künstliche Oxydation (Chlor, Salpetersäure etc.) nicht oxydiert. Auf diese Weise entstehen wie erwähnt die technischen Pariser-, Bronce-, Stahl- und Miloriblaue. Arbeitet man mit einem Ueberschuß von Oxydationsmittel, so wird auch der Ferrocyanrest oxydiert und es entsteht das Berlinergrün (Ferricyaneisenoxyd); Messner. Führt man die Oxydation mit einem Ueberschuß von Chlor etc. in der Wärme aus, so wird der Ferricyanrest wie ich fand, bis zur Aufspaltung oxydiert und das Berlinergrün wird zerstört. Es entsteht also aus allen vier Cyaneisenverbindungen bei der Oxydation zuerst Berlinerblau, dann Berlinergrün, worauf schließlich das ganze Molekül zerstört wird. Dieser Stufengang der Oxydation dieser Verbindungen läßt die Vorgänge, welche bei ihrer partiellen Reduktion stattfinden, besser übersehen.

Von den erwähnten vier Doppelcyaniden ist jene des Berlinerweiß, der Berlinerblaue und technischen Pariserblaue, sowie die des Berlinergrüns sowohl bezügl. der intra- als extraradikalen Bestandteile einschl. der eventl. Alkaligehalte aufgeklärt. Dagegen fehlt es, wie erwähnt, immer noch an dem sicheren Konstitutionsbeweis derjenigen Verbindungen, die man aus Ferricyankalium und Ferrosalz einerseits, oder durch partielle Reduktion von Ferricyanferriverbindungen andererseits erhält. Aus Analogiegründen muß man das Turnbullsblau als Ferro- oder Ferrokaliumferricyanid betrachten. Daß diese Verbindung labil sein muß, ergibt sich aus dem Umstande, daß es eine Verbindung darstellt, deren einer Component (Ferricyanrest) für den anderen (Ferrorest) ein Oxydationsmittel darstellt. Es wurde daher schon frühzeitig die Vermutung ausgesprochen, daß Turnbullsblau und Berlinerblau deshalb indentisch seien, weil ersterer sich durch intramolekulare Oxydation bezw. Reduktion in letzteres verwandle. Nach H. Skraup[1]) sind das lösliche Berlinerblau (Ferrikaliumferrocyanid) und das lösliche Turnbullsblau aus diesem Grunde indentisch und beide Ferri-

[1]) Ann. **186** 379 (1877).

kaliumsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure von der Formel: $(\overset{II}{Fe}\,Cy_6)\,\overset{III}{Fe}\,K + x\,H_2O$. Im Jahre 1904 veröffentlichte K. A. Hofmann[1]) eine große Arbeit über Cyaneisenfarbstoffe, in der er auch die Frage der Zusammensetzung dieser beiden Farbstoffe berührte und zu folgendem Schlusse gelangte: „Unlösliches Berlinerblau aus Ferrocyankalium mit einem Ueberschuß von Ferrisalz bereitet ist mit dem unlöslichen Turnbullsblau aus Ferricyankalium und überschüssigem Ferrosalz nach vollständigem Auswaschen unter Luftzutritt indentisch." Hofmann ging hiebei von der Ueberlegung aus, daß ein Doppelsalz, welches auf der einen Seite das leicht oxydable Ferroeisen, auf der andern den reduzierbaren Ferricyanrest enthält, unbeständig sein muß, so lange nicht Stabilität dadurch erzielt ist, daß der Ferricyanrest das Ferroeisen oxydiert hat, wodurch aber das Berlinerblau entsteht. Hofmann weist hiebei auch auf die so rasche spontane Oxydation des Berlinerweiß zum Berlinerblau hin. Die Oxydation des Turnbullsblaues zu Berlinerblau erreichte Hofmann durch 8wöchentliches Auswaschen. Als Kriterium für die Indentität dieses Turnbullsblaues mit Berlinerblau hob Hofmann zunächst die Identität der prozentischen Zusammensetzung beider Salze $Fe_7\,(CN)_{18} + 10H_2O$, den Oberflächenglanz des trockenen Präparates, die Löslichkeit in Oxalsäure und Seignettesalz, sowie die Zersetzung durch Kaliumhydroxyd Ammoniak zu Ferrihydroxyd ohne Beimengung von Ferrohydroxyd und Bildung von Ferrocyankalium ab. Hofmann faßt das Resultat seiner im Jahre 1904 publizierten Versuche in den weiteren Sätzen zusammen: „Demnach darf man annehmen, daß Ferricyankalium mit überschüssigem Ferrosalz kein von den Ferrocyaniden verschiedenes Turnbullsblau liefert, (Seite 15) und auf Seite 18 „. . . . . die Identität von Turnbullsblau mit Berlinerblau ist nicht mehr zu bezweifeln".

---

[1]) K. A. Hofmann & O. Heine: Ann. **337** 1 (1904) Vergl. auch K. A. Hofmann & F. Resenscheck Ann. **340** 267 (1905); dieselben Ann. **342** 364 (1905).

Eine andere Auffassung vertritt J. Messner[1]), indem er unter anderem darauf hinweist, daß der Umstand, daß sowohl Berlinerblau als Turnbullsblau durch Alkalien immer in Ferrihydroxyd und Ferrocyankali zerlegt werden, zur Beweisführung der Constitution des letzteren nicht herangezogen werden kann, da sich Ferrohydroxyd und Ferricyankalium immer zu Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium umsetzen.[2]) Diese Angabe ist insofern nicht ganz genau, als, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugte, frisch hergestelltes Turnbullsblau bei der Zerlegung mit Kali nicht reines Ferrihydroxyd, sondern stets ein Gemenge von Ferri- mit Ferrohydroxyd liefert, wie auch in der Literatur häufig angegeben wird.

Messner zeigte dann, daß die Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung des Berlinerblaues ($Fe_7 Cy_{18}$) und des Turnbullsblaues ($Fe_5 Cy_{12}$) nicht zu große sind, daß aus der Analyse allein die Verschiedenheit beider erwiesen werden könnte und erwähnt sodann, daß die Angaben über Löslichkeit dieser Farbstoffe in Wasser bezw. Oxalsäure nicht ganz genau sind, da einerseits wasserlösliche Blaue nach einigen Tagen ausflocken und anderseits viele Sorten von Berlinerblau sich nur scheinbar (colloidal) in Oxalsäure lösen und nach einigem Stehen ebenfalls ausflocken.

Messner betrachtet sodann die Zusammensetzung des Turnbullsblaues von einem allgemeineren Standpunkt aus, indem er die Frage zu lösen sucht, wie sich andere Schwermetallsalze der Ferricyanwasserstoffsäure beim Zersetzen mit Alkali verhalten. Es ist klar, daß der Ferricyanrest als Oxydationsmittel, wenn er Bestandteil einer Verbindung mit einem Schwermetall ist, dann auf dieses oxydierend einzuwirken sucht und bei der Zerlegung der Verbindung mit Alkali tatsächlich einwirken wird, wenn das betreffende Metall zwei oder mehrere Oxydationsstufen bilden kann und in der betreffenden Verbindung in der niedrigsten vorhanden

[1]) J. Messner: Zur Kenntnis der Ferrocyanide; Zeitschrift f. anorg. Chemie 9 126 (1895).

[2]) Diese Umsetzung erfolgt nur bei Gegenwart von Alkali.

ist. Andernteils war zu erwarten, daß aus der Ferricyanverbindung eines Metalles, das nur eine Oxydationsstufe bildet, beim Zerlegen mit Alkali nicht, oder wenigstens nicht ausschließlich Ferrocyanalkali gebildet wird. Messner erhielt bei der Zerlegung von Ferricyanblei mit Alkali Ferrocyankali. Nach meinen Versuchen bildet sich hiebei in der Wärme Bleisuperoxyd, wodurch die Bildung des Ferrocyankalis erklärt ist. Anderseits erhielt ich bei der gleichen Zersetzung des gelben Ferricyanzinkes, des Ferricyankadmiums und Ferricyansilbers viel Ferricyankali, allerdings neben Ferrocyankalium. Versetzt man Ferricyankupfer bei gewöhnlicher Temperatur oder auch nach vorhergehendem Erwärmen mit Alkalilauge, so scheidet sich nicht Kupferhydroxyd, sondern Kupferoxyd ab. Das Filtrat hievon lieferte nach dem Ansäuern auf Zusatz von Kupfervitriol wieder hauptsächlich braungelbes Ferricyankupfer und mit Zinkvitriol das gelbe Ferricyanzink. Doch war im Filtrate mit Ferrisalz auch gebidetes Ferrocyankalium nachweisbar. Erst auf Zugabe eines großen Ueberschusses von schwefliger Säure verwandelte sich der ganze Niederschlag von Ferricyankupfer in das rote Ferrocyankupfer. Wenn Messner (l. c.) angibt, daß bei der Zerlegung des Ferricyankupfers von selbst auch Ferrocyankali entsteht, sowie daß ersteres nach monatelangem Stehen unter Wasser fast vollständig in Ferrocyankupfer übergegangen war, so beweisen diese Reaktionen nichts gegen die Tatsache, daß im Ferricyankupfer selbst der Ferricyanrest relativ beständig ist, gegenüber jenem des Turnbullsblaues. Messner hat übrigens das Problem der Zusammensetzung des Turnbullsblaues noch weiter gefaßt, indem er zum Vergleich auch die Eigenschaften jener Verbindung heranzog, welche entsteht, wenn der Ferricyanrest mit nicht mehr oxydablen Eisensalzen kombiniert wird, nämlich des Ferricyaneisenoxydes, als deren in Wasser unlöslichen Vertreter er das Berlinergrün erkennt. Messner stellte diese Verbindung auf 9 verschiedene Arten her. Sie entsteht immer, wenn Eisenalkalicyanide mit Eisensalzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von hinreichenden Mengen von Oxydationsmitteln, wie Chlor oder Salpetersäure zusammen

kommen. Es bildet sich also wie erwähnt, sowohl aus dem Weißteig (Ferrocyaneisenoxydulkali) durch Chlor im Ueberschuß, als auch aus dem braunen löslichen Ferricyaneisenoxyd beim Stehen. Daß diese Verbindung die beständigste Ferricyaneisenverbindung sein muß, solange kein Reduktionsmittel hinzutritt, wird begreiflich.

Unter Anwendung dieser umfaßenderen Betrachtung des Gesamtgebietes der Zusammensetzung und des Verhaltens der Cyaneisenfarbstoffe muß man sich das frisch dargestellte Turnbullsblau als in der Mitte zwischen den beständigen Ferriferrocyanverbindungen, den Pariserblauen einerseits und dem ebenfalls relativ beständigen Vertreter der Gruppe der Ferriferricyanverbindungen, dem Berlinergrün, sowie den beständigen Ferricyanverbindungen nämlich jenen der unoxydablen Schwermetalle (Kupfer, Zink, Kadmium, Silber,) stehend denken. Man kommt dann zu der Annahme, daß seine intramolekulare Umlagerung in die Ferriferrocyanverbindung wenigstens im Entstehungszustande nicht vollständig stattfinden werde und daß Mittel gefunden werden könnten, welche den Nachweis gestatten, daß das Turnbullsblau im frischen Zustande verschieden von Berlinerblau ist. Letzteren Gedankengang verfolgten E. Müller und Th. Stanisch[1]), ohne indessen auf die umfaßenderen Beweisführungen von Messner zurückzugreifen, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus. Sie führten aus, daß Ferriionen und Ferrocyanionen noch ehe sie sich vereinigen, sich in Ferro- und Ferricyanion umwandeln und letztere eine Verbindung eingehen können und umgekehrt, sodaß also die Gleichung besteht:

$$Fe''' + Fe(Cy)_6'''' \rightleftarrows Fe'' + Fe(Cy)_6'''.$$

Dieses reciproke Verhältnis bestehe aber nur für lösliche Verbindungen.

Nach der Abegg-Bodländer'schen Elektroaffinitätstheorie sind die Fe'''- und Feoc''''-Ionen schwächer als die Fe''- und Feic'''-Ionen, da sie auf demselben Atome bezw.

[1]) Müller und Stanisch Journ. f. prakt. Chemie **79** 81 (1909).

Atomcomplex eine Ladung mehr enthalten. Infolgedessen ist die Löslichkeit von Verbindungen, welche aus Fe‴ und Feoc⁗ gebildet sind kleiner als die der ersteren.

Müller und Stanisch kommen also ebenso wie Hofmann zu dem Schlusse, daß in allen unlöslichen Blauen Eisencyanverbindungen Ferrocyanide vorliegen. Damit war aber die nähere Zusammensetzung des Turnbullsblaues noch nicht aufgeklärt. Sie machten zunächst darauf aufmerksam, daß es auf die Mengenverhältnisse der Komponenten ankommt und daß beim Mischen von überschüssigen Fe″ mit Feic‴ z. B. 5 Fe″ + 4 Feic‴ nicht $Fei_4\,Feoc_3$ [1]) entstehen kann, da hiebei ein Feoc⁗ in Lösung bleibt, das neben dem überschüssigen Fe″ in Lösung nicht beständig ist, sondern mit ihm einen Niederschlag bildet. Daher könne der beim Mischen von überschüssigem Fe″ mit Feic‴ entstehende Niederschlag nicht einfach Fei_4Feoc_3 sein. Außerdem erkannten sie, daß die Methoden, welche Hofmann und seine Vorgänger anwandten, nicht geeignet sind, über diese Verhältnisse volle Klarheit zu verschaffen, da hiebei die entstehenden Niederschläge selbst analysiert werden, nachdem sie durch langes Auswaschen Veränderungen erlitten haben konnten und da die Analyse derselben nur gestattet, den Gehalt an Gesamteisen und Cyan, bezw. das Verhältnis beider zu einander zu bestimmen. Diese Analyse ist aber, worauf schon Messner (l. c.) hinwies, nicht geeignet darüber Entscheidung zu geben, wie viel von dem gefundenen Gesamteisen im ursprünglichen Niederschlag als zwei- bezw. dreiwertig vorhanden war.

Müller und Stanisch verwenden daher eine direkte titrimetische Methode der Analyse des frisch gefällten Niederschlages, wobei in der über demselben verbliebenen Lösung das Feo und Feoc bezw. Fei und Feic nach vorheriger Reduktion mit Permanganat bestimmt wurde.

Diese Methode ergab, daß das unlösliche Berliner- und das unlösliche frische Turnbullsblau nicht identisch sind, ob-

[1]) Müller und Stanisch bezeichn. d. Ferrocyanrest mit dem Zeichen Feoc⁗ und den Ferricyanrest m. Feic‴.

wohl beide Ferrocyanide sind. Ich stelle hier die Resultate, welche Müller und Stanisch erhielten zusammen:

Es entsteht

I. $Fei_4\ Feoc_3$

$\overset{III}{Fe}_4\ (\overset{II}{Fe}\ (CN)_6)_3$ beim Vermischen von Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium ein Molverhältnis 4:3.

II. $K\ Feo\ Fei_3\ Feoc_3$

$K\ \overset{II}{Fe}\ \overset{III}{Fe}_3\ (\overset{II}{Fe}\ (CN)_6)_3$ beim Vermischen von Ferrochlorid und Ferricyankalium ein Molverhältnis 4:3.

III. $K\ Fei\ Feoc + K_2\ Feo\ Feoc$

$K\ \overset{III}{Fe}\ (\overset{II}{Fe}\ (CN)_6) + K_2\ \overset{II}{Fe}\ (\overset{II}{Fe}\ (CN)_6)$ aus Ferrichlorid und Ferrocyankalium ein Molverhältnis 1:1.

IV. $K\ Fei\ Feoc.$

$K\ \overset{III}{Fe}\ (\overset{II}{Fe}\ (CN)_6)$ aus Ferrochlorid und Ferricyankalium ein Molverhältnis 1:1.

Das Turnbullsblau ist hiernach zwar eine Ferrocyanverbindung; es enthält aber außerdem Kali und extraradikales Ferroeisen, wenn das Molverhältnis 4:3 ist. Es ist ein Kalium-Ferriferrocyanid, wenn dieses 1:1 ist.

In der Abhandlung Journal f. praktische Chemie **80,** 153 (1909) ergänzen Müller und Stanisch ihre früheren Untersuchungen durch Kalibestimmungen. Ich möchte hier nochmals darauf hinweisen, daß aus dem Umstande, daß das frischgefällte Turnbullsblau unmittelbar nach der Zersetzung mit Kalilauge immer Ferrocyankalium liefert, nicht der Schluß gezogen werden kann, daß es nur Ferrocyanid sei und anderseits, daß alle frisch hergestellten und getrockneten Turnbullsblaue bei dieser Zersetzung ein Gemenge von Ferro- und Ferrihydroxyd lieferten. Es könnte allerdings den Anschein erwecken, daß durch ungenügendes Auswaschen der Turnbullsblaue noch Ferrosalz von dem Ausgangsmaterial vorhanden wäre und daher die sepiabraune Farbe des mit Kaliumhydroxyd zersetzten Produktes käme. Dies ist aber dadurch widerlegt, daß ich nach Hofmann dargestelltes

Turnbullsblau vollständig ausgewaschen habe und sofort darnach, sowie nach einem Jahre noch, aus diesem Blau durch Zersetzung mit Ammoniak sepiafarbiges Ferro- und Ferrihydroxyd erhielt. Man kann mit Messner aus letzterer Tatsache zunächst nur den Schluß ziehen, daß bei der Zerlegung des Turnbullsblaues mit Alkali der Ferricyanrest nicht hinreicht, um alles vorhandene Ferroeisen zu oxydieren. Diese Zerlegung des Turnbullsblaues in Ferroferrihydroxyd mittels Alkali beobachtete schon Frz. Reindel[1]).

Experimenteller Teil.

A. Lichtwirkungen auf Berlinerblau bzw. Turnbullsblau.

Wollte man experimentelle Beweise für die Verschiedenheit des Berlinerblaues und des frischen Turnbullsblaues erbringen, so durfte man nach Obigem nicht ausschließlich die Zerlegung mittels Alkalien heranziehen. Diese Methode führte umsoweniger zum Ziele, als wie ich mich überzeugte, auch bei der Zerlegung des frischen Turnbullsblaues, welches aus molekularen Mengen der Komponenten unter Kühlung hergestellt war, mit Kali und Ammoniak bei Anwendung von Kühlung nur Ferrocyansalz gebildet wurde.

Nachdem A. Eibner (l. c.) die eigentümliche Lichtwirkung der Pariser- und Berlinerblaue bei Gegenwart von Zinkweiß aufgefunden hatte, erschien es aussichtsreich, die Frage der Zusammensetzung des Turnbullsblaues von diesem Gesichtspunkte aus zu fassen. Veranlaßt durch die Arbeit von Müller und Stanisch nahm A. Eibner im Jahre 1909 Versuche über das Vorhandensein etwaiger maltechnischer Unterschiede zwischen den technischen Pariserblauen und dem Berlinerblau einerseits und dem Turnbullsblau anderseits auf und kam zunächst zu folgenden Resultaten:

Das, nach Hofmann mit überschüssigem Ferrosalz hergestellte frische Turnbullsblau unterscheidet sich sowohl

[1]) Journ. f. praktische Chemie **102** 38 (1867).

von den technischen Pariserblauen, als von frisch gefälltem Berlinerblau in bestimmter Weise dadurch, daß es bei der Belichtung im Aufstrich auf Aquarellpapier innerhalb eines bis zweier Tage sowohl in tiefen als hellen Abschattierungen ohne Zinkweiß fast gleichmäßig stark verbleicht und daß diese Lichtreaktion reversibel ist, indem die Farbe im Dunkeln in einem Tage vollständig wiederkehrt; wogegen frisch gefälltes Berlinerblau in gleicher Weise belichtet wie die technischen Pariserblaue jahrelang lichtbeständig ist. Außerdem beobachtete A. Eibner, daß das frischgefällte Turnbullsblau eine ganz andere Nüance besitzt, als das frischgefällte Berlinerblau, indem es im Tone dem Indigo nahe kommt. Ich machte es mir zur Aufgabe, diese Lichtreaktion näher zu studieren. Anhaltspunkte für den Gang der Untersuchung gaben mir die weiteren Beobachtungen von A. Eibner, daß ein nach Hofmann dargestelltes mehrere Tage ausgewaschenes Turnbullsblau im Lichte nicht mehr ausbleichte und daß seine Nüance sich der des Berlinerblaues stark genähert hatte.

1. Verhalten frisch gefällter Turnbullsblaue im Lichte.

Es wurde zunächst der Farbstoff nach der Vorschrift von Hofmann hergestellt. 8,96 g Ferricyankalium wurden in $^3/_{10}$ Liter Wasser gelöst und in eine Lösung von 23 g Ferrosulfat und 20,8 g Mohr'sches Salz unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure einfiltriert. Um die Luft auszuschließen, wurde nach Hofmann Kohlensäure durchgeleitet. Es fiel ein tiefindigoblauer flockiger Niederschlag, welcher nach dem Absitzen und Dekantieren auf einer Nutsche abgesaugt wurde. Bis hieher folgte ich den Anweisungen von Hofmann, doch wurde nun von dem wochenlangen Auswaschen abgesehen und nur solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis nur mehr Spuren von Ferrosalz nachweisbar waren. Gleichzeitig stellte ich mir durch Fällung Berlinerblau dar, das ebenfalls ausgewaschen wurde. Von beiden feuchten Farbstoffen wurden nun mit wenig arabischem Gummi Aufstriche auf

Aquarellpapier in vier abnehmenden und beiderseits möglichst gleichen Tonstärken gemacht. Hiebei konnte ich die Beobachtung von A. Eibner bestätigen, daß die Unterschiede in den Nüancen beider Aufstriche bedeutend waren. Während die Tafel mit Berlinerblau die für diesen Farbstoff charakteristischen fast rein blauen nur etwas grünstichigen Ton aufwies, zeigte das Turnbullsblau stumpferen schwärzlichen und ausgesprochenen indigoartigen Ton. Beide Tafeln wurden nach dem Trocknen zwischen Glasplatten, halb mit lichtundurchlässigem Karton bedeckt, eingeschlossen und gleichzeitig belichtet. Schon nach einem Tage zeigte sich ein ganz auffallender Unterschied im Verhalten beider Aufstriche. Die Tafel mit Turnbullsblau war in allen Tonstärken sehr stark gebleicht, während die Aufstriche mit Berlinerblau unverändert geblieben waren. Diese Belichtungsproben wurden im Februar vorgenommen. Ich konnte sodann auch bestätigen, daß die Lichtreaktion dieses Turnbullsblaues eine reversible ist; da die Bleichung nach eintägigem Liegen der Tafel im Dunkeln vollständig zurückgegangen war. Die mit Berlinerblau gestrichene Tafel zeigte nach einem halben Jahre noch nicht die geringste Veränderung.

Gerade von diesem, nach Hofmann mit überschüssigem Ferrosalz hergestellten Turnbullsblau konnte man annehmen, daß es schon in frischem Zustande dem Berlinerblau sehr nahe komme, da bei seiner Entstehung die vollständige Reduktion des Ferricyanrestes durch das überschüssige Ferrosalz zu erwarten gewesen war. Um so überraschender war die Constatierung des so charakteristischen Unterschiedes der Lichtwirkung auf dasselbe gegenüber der Indifferenz des Berlinerblaues. Ich hielt es nun für geboten, zunächst Turnbullsblaue aus molekularen Mengen Ferricyankalium und Ferrosalz herzustellen und seine Lichtechtheit zu prüfen und erhielt genau dasselbe Resultat. Der betreffende Aufstrich hatte ebenfalls Indigoton und verblasste innerhalb eines Tages in allen Tonstufen gleich stark. Nach eintägigem Liegen im Dunkeln kehrte die Farbe vollständig wieder.

Hofmann stellte auch jene blauen Eisencyanide dar, die man aus Ferricyankalium und Ferriammoniumalaun unter

nachheriger Anwendung eines Reduktionsmittels erhält. Er wählte das Wasserstoffsuperoxyd um sicher Reduktion des Ferricyanrestes herbeizuführen und jene des extraradikalen Ferrieisens zu vermeiden und erhielt hiebei blaue Farbstoffe, welche nach seiner Annahme Berlinerblaue sein mußten infolge ihres Verhaltens gegen Oxalsäure und Ammoniak. Sie ließen, wie Hofmann angibt, hierin keinen Unterschied gegenüber dem Berlinerblau erkennen. Jch suchte zu ermitteln, ob Ferriammonalaun durch Wasserstoffsuperoxyd tatsächlich nicht reduziert werde und fand, daß auch Zusatz von wenig 2%igem Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssiger Lösung von Ferriammonalaun bei gewöhnlicher Temperatur und kurzem Schütteln Ferricyankalium momentan die bekannte Färbung des Ferriferricyanides hervorrief, die aber sogleich in einen blauen Niederschlag überging. Verwendet man einen Ueberschuß von Wasserstoffsuperoxyd, so tritt beim Zusatz von Ferricyankalium sofort der blaue Niederschlag auf. Erhitzt man dagegen das Ferrisalz mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und prüft dann mit Ferricyankalium, so tritt nur eine grüne Färbung, dagegen mit Ferrocyankalium ein blauer Niederschlag auf. Der Ferriammoniumalaun wird also von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur teilweise reduziert, beim Erhitzen nicht. Uebrigens scheint mir hier die Frage nicht richtig gestellt zu sein. Es kommt nicht darauf an, welche Einwirkung das Wasserstoffsuperoxyd auf Ferrisalze allein zeigt, sondern welche sie auf die Verbindung Kaliumferriferricyanid äußert. Die Tatsache, daß diese Verbindung in einer Ferrisalzlösung, die Wasserstoffsuperoxyd enthält, entstehen kann, beweist allerdings, daß dieses Salz unter diesen Bedingungen nicht reduziert wird. Die Reduktion tritt vielmehr erst ein, wenn sich die Ferriferricyanverbindung bereits gebildet hat. Welcher Bestandteil derselben nun durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung eines blauen Farbstoffes reduziert wird, ist von vornherein nicht anzugeben. Ich stellte nun nach Hofmann den blauen Farbstoff aus 1,6 g Ferricyankali und 2,4 g Ferriammoniumalaun mittel 10 cm 2%igen Wasserstoffsuperoxydes her, wusch ihn kurz aus und stellte Auf-

striche her. Auch dieser Farbstoff unterschied sich in der Nüance scharf vom Berlinerblau. Er war ausgewaschen indigoblau. Hier möchte ich auf Unterschiede in der Einwirkung der fixen Alkalien bezw. von Ammoniak auf diese Blaue aus Ferricyankali hinweisen. Während wie erwähnt, die trockenen Farbstoffe mit verdünnter Kalilauge deutliche sepiabraune Fällung geben, also das vorhandene Oxyduloxyd erkennen lassen, gaben mir alle frisch dargestellten und im feuchten Zustande verwendeten Turnbullsblaue mit Kalilauge rein braune Niederschläge von Ferrihydroxyd. Dagegen kann man mittels Ammoniak auch bei noch feuchtem Turnbullsblau das Eisenoxydul sehr gut nachweisen. Ammoniak färbt wie Hofmann mitteilte, auch hier den Niederschlag zuerst violett. Auf weiterem Zusatz von mehr Ammoniak bis zum Ueberschuß erhält man dagegen eine deutliche sepiabraune Ausscheidung, die auch nicht durch kurzes Kochen, sondern erst durch einige Tropfen unterchlorigsaures Natron die Färbung des Ferrihydroxydes annimmt.

Der mit diesem Blau unternommene Belichtungsversuch ergab dasselbe Resultat wie der erste: Sehr hohe Ausbleichung innerhalb eines Tages und Rückkehr der Farbe im Dunkeln. Dieses Blau ist also kein Berlinerblau d. h. das Wasserstoffsuperoxyd hat auf die Ferriferricyanverbindung nicht in dem von Hofmann erwarteten Sinne reduzierend gewirkt. Das erhaltene Blau ist, oder enthält Ferroferricyanid.

In der Annahme, daß schweflige Säure nur das extraradikale Eisen reduziere, nicht aber den Ferricyanrest, versetzte ich das Gemisch von 1,6 g Ferricyankali und 2,4 g Ferriammoniumalaun mit ca. 10%iger schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur und erhielt einen blauen Niederschlag, der beim Aufstrich ebenfalls indigoblau war und innerhalb eines Tages die erwähnte reversible Lichtreaktion zeigte. Zog man die Stärke des Verblassens des Blaues, welches mit Wasserstoffsuperoxyd und schwefliger Säure hergestellt wurde und eines nach Hofmann dargestellten Turnbullsblaues zum Vergleich heran, so zeigte sich das durch Zusatz von schwefliger Säure erhaltene Blau am stärksten verblasst, das Hofmann'sche am wenigsten. Das

mit Wasserstoffsuperoxyd erzielte Blau war in der Mitte der beiden gelegen. Bei dem letzteren war die Tonänderung nach dem Zurückgehen in ein schöneres Blau deutlich zu erkennen. Durch einen Gegenversuch überzeugte ich mich, daß schweflige Säure Ferricyankalium allerdings bei gewöhnlicher Temperatur schwach reduziert. Wäre dagegen die Reduktion des Ferriferricyanides in beiden Hälften gleich erfolgt, so hätte Berlinerweiß entstehen müssen. Dieses tritt aber nicht einmal auf, wenn man den entstandenen blauen Niederschlag mit überschüssiger starker schwefliger Säure zum Kochen erhitzt. Man erhält hiebei ein teilweise lösliches Blau. Das aus Ferriferricyanid mit schwefliger Säure hergestellte Blau ist also höchst wahrscheinlich das reinste Turnbullsblau und seiner Bildung nach ein Ferroferricyanid. Endlich stellte ich aus dem Berlinergrün nach Messner mittels schwefliger Säure ein Blau her, das dieselbe Nüance und die gleiche Lichtreaktion ergab wie die vorigen. Diese Lichtreaktion führt zum Verbleichen der Turnbullsblaue, wie die, durch Zinkoxyd unterstützte Lichtreaktion der Pariserblaue. Diese erklärte ich als Reduktion zu Ferroferrocyanid, womit auch ihr reversibler Charakter aufgeklärt ist. Wenn das frischdargestellte Turnbullsblau identisch mit Berlinerblau wäre, würde es sich im Lichte ohne Zusatz von Zinkweiß innerhalb kurzer Zeit nicht verändern. Das rasche Verblassen dieser Blaue im Lichte findet einfache Erklärung nur unter der Annahme, daß sie Ferrosalze der Ferricyanwasserstoffsäure sind, wenn man annimmt, daß in diesem Falle die Lichtreaktion am Ferricyanrest einsetzt. Es bildet sich dann ebenfalls Ferrocyaneisenoxydul, das im Dunkeln durch Oxydation wieder blau wird. Es entstünde demnach aus dem Turnbullsblau nach der Belichtung durch die Dunkelreaktion Berlinerblau. Daß dies der Fall ist, wäre bewiesen, wenn die nach der Belichtung gebleichte und im Dunkeln wieder blau gewordene Hälfte der Belichtungstafeln bei weiterem Belichten nicht mehr verblassen würde. Dies war in der Tat der Fall. Sowohl die nach Hofmann mit überschüssigem Ferrosalz, als die mit Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure hergestellten Turnbullsblaue erwiesen sich nach dem

Zurückgehen der Belichtung im Dunkeln beim Wiederbelichten als lichtecht. Sie waren also in Berlinerblau übergegangen.

2. Verhalten längere Zeit ausgewaschener, oder erhitzter Turnbullsblaue im Lichte.

Ich ging nun zunächst dazu über, mittels der Lichtreaktion die Veränderung zu studieren, welche das Turnbullsblau beim Auswaschen erfährt. Ein nach der Vorschrift von Hofmann mittels überschüssigem Ferrosalz hergestelltes Turnbullsblau wurde 8 Wochen lang ausgewaschen und davon Aufstriche hergestellt und belichtet. Daß dieses Blau eine Veränderung erlitten hatte, konnte man schon an der Nüance der Aufstriche beobachten. Ihr Ton näherte sich dem des Berlinerblaues sehr stark, war also weit reiner blau als jener der Aufstriche des frischdargestellten Turnbullsblaues. Dieser Beobachtung entspricht das Resultat des Belichtungsversuches vollständig. Die Aufstriche zeigten weder nach 3 -4 Tagen, noch nach 3 Monaten irgend welche beträchtliche Veränderung. Nur die hellsten Abschattierungen waren nach 6 Wochen kenntlich blasser geworden. Ich studierte dann den Einfluß des Kochens auf die Lichtechtheit bezw. Umwandlung des Turnbullsblaues, indem ich nach der Vorschrift von Hofmann 25 g Ferricyankalium und 106 g Ferrosulfat je in einem halben Liter Wasser gelöst, zusammengab und den Farbstoff auf dem Wasserbade 100 Stunden erhitzte. Nach 25 Stunden wurde eine Probe herausgenommen, ausgewaschen und aufgestrichen. Dieses Blau hatte ebenfalls eine andere Nüance als das frische Turnbullsblau. Es war deutlich grünstichig. Die Belichtungstafel zeigte nach eintägiger Belichtung keinerlei Veränderung. Nach 100 Stunden wurde die Gesamtmenge des Farbstoffes abfiltriert, wobei deutlich der Geruch nach Cyan wahrnehmbar war. Der Farbstoff war anfangs stark grünstichig, nahm aber beim Auswaschen schöne blaue Färbung an. Dieses Blau erwies sich bei der Belichtung als vollkommen haltbar. Es zeigte auch eine bemerkenswerte relative Beständigkeit gegen kohlensaure und ätzende Alkalien.

Turnbullsblau 100 Stunden erhitzt mit	anfängl. Farbe d. Zers.-Produkt	Schließl. Farbe d. Zers.-Produkt	Bemerkungen
Kaliumhydroxyd	grünbraun	grünbraun	—
Kalkwasser	blaugrün	grün	durch Kochen
Aufgeschl. Kalk	grün	grünbraun	„ „
Barytwasser	grün	grünbraun	—
Magnesiumoxyd	grün	grün	durch Kochen
Zinkoxyd	blaugrüu	heller grün	„ „
Sodalösung	grünbraun	grünbraun	—
Zinkkarbonat	blaugrün	blaugrün	durch Kochen
Cadmiumkarbonat	blau	blau	„ „

B. Verhalten der Turnbullsblaue gegen Zinkoxyd.

Als ich das, nach Hofmann mittels eines Ueberschusses von Ferrosalz hergestellte frisch gefällte und kurz ausgewaschene Turnbullsblau ebenso wie die Pariserblaue in Ausmischung mit Zinkweiß belichten wollte, machte ich die überraschende Beobachtung, daß sich dieser Farbstoff auch hier als vom Berlinerblau verschieden erwies. Während, wie ich im ersten Teile dieser Arbeit erwähnte, alle Pariserblaue und auch die Berlinerblaue in Ausmischung mit Zinkweiß eine Veränderung der Farbe nicht erfuhren und erst im Lichte gebleicht wurden, verlor das erwähnte, nach Hofmann hergestellte Turnbullsblau beim Anreiben den ursprünglichen Ton fast sofort und ich erhielt eine hell rehbraune Mischung. Daß diese Verfärbung nicht von etwa noch verhandenem unausgewaschenem Ferrosalz herrührte, konnte ich dadurch zeigen, daß Zinkoxyd mit einer Lösung von Ferrosulfat angerieben, dieses zunächst kaum und erst nach Verlauf einer halben Stunde dunkelgrün färbte. Diese Färbung bleibt mehrere Stunden bestehen und wird allmählich dunkler aber nicht braun. Diese Erscheinung hatte ich bisher bei keinem

anderen Cyaneisenblau beobachtet. Nach den, bei den Turnbullsblauen beobachteten Veränderungen der Lichtechtheit durch Auswaschen und Erhitzen, mußte man sich die Frage vorlegen, ob die so auffallende Reaktion mit Zinkweiß nur bei frisch dargestellten Turnbullsblauen auftritt, oder ob sie nach längerem Auswaschen derselben verschwindet.

Ich stelle nun wieder Turnbullsblau nach Hofmann her mittelst überschüssigem Ferrosalz und begann das Auswaschen. Gleichzeitig wurde ein Teil des Farbstoffes in einer Flasche unter Wasser aufbewahrt. Nach 8tägigem Waschen erfolgte noch eine vollständige Veränderung des Blaues beim Anreiben mit Zinkweiß in Rehbraun. Nach weiteren 4 Tagen zeigte sich schon ein Unterschied, denn das Blau wurde nun nur mehr grün. Nach 14tägigem Waschen trat keine Farbenwandlung beim Mischen mit Zinkweiß mehr auf. Gleichzeitig konnte an der Mischung deutlich wahrgenommen werden, daß der ganze Ton des Blaues schöner geworden war. Nun wurde, mit dem unter Wasser aufbewahrten Blau, eine Mischprobe angestellt und die sofortige Verfärbung in Rehbraun beobachtet.

Die Veränderung des Turnbullsblaues durch langes Auswaschen gibt sich also nicht nur in der Erhöhung seiner Lichtechtheit, sodern auch in der auftretenden Zinkweißechtheit kund. Es besteht also kein Zweifel mehr darüber, daß das frische Turnbullsblau dargestellt nach Hofmann mit überschüssigem Ferrosalz nicht identisch mit dem ausgewaschenen ist, d. h. der erste Satz Hofmanns hat volle Geltung.

Um die beobachtete eigentümliche Reaktion des Zinkweißes auf dieses Turnbullsblau näher kennen zu lernen, ließ ich zunächst, unter der Annahme, daß das Zinkweiß hier als Base wirkt, verschiedene ätzende und kohlensaure Alkalien und Erdalkalien auf diesen Farbstoff einwirken.

I. Einwirkung auf den feuchten Farbstoff.

Turnbullsblau mit	Zers. Geschw. in Zahlen	anfängl. Farbe	Schließl. Farbe d. Zers.-Prod.	Bemerkung.
Kaliumhydroxyd	1	Grünbraun	Grünbraun	—
Kalkwasser	8	Blau	Grünbraun	b. Kochen
Kalkmilch	4	Grünbraun	Grünbraun	—
Barytwasser	3	Grünbraun	Grünbraun	—
Magnesiumoxyd	5	Grün	Gelbbraun	wurde an der Luft violett
Zinkoxyd	6	Grün	Gelbbraun	nach einiger Zeit grün
Natriumkarbonat	2	Gelbbraun	Gelbbraun	—
Zinkkarbonat	7	Grün	Gelbbraun	Nach 5 Min. gelbbraun
Cadmium-karbonat	9	Blaugrün	Gelbbraun	erst b. Kochen vollst. zers.

Es wirkten also nicht nur die Alkalien, sondern auch die andern Verbindungen auf das frische Blau zersetzend ein. Mit Magnesiumoxyd wurde nach einiger Zeit ein violettes, mit Zinkoxyd ein grünes Produkt erhalten, nachdem jedoch vorher Zersetzung zu Gelbbraun erfolgte.

Von dem Turnbullsblau wurde nach 4tägigem Auswaschen ein Teil im Vakuum, ein anderer auf einem Tonteller in der Luft und ein dritter bei 110° C. im Trockenschrank getrocknet. Nach 6 Tagen wurden Proben entnommen und mit Zinkoxyd angerieben. Es fand nur bei den beiden ersten Teilen Zersetzung statt. Das bei 110° C. getrocknete Blau veränderte sich schon nach einem Tage beim Zusammenreiben nicht mehr, sondern erst beim Kochen des Gemisches. Nach 8 Tagen trat auch bei den beiden anderen Blauen nurmehr beim Kochen eine Zersetzung ein

Nach 14 Tagen wurde dann eine Versuchsreihe von dem im Vakuum getrockneten Blau mit ätzenden und kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden angesetzt.

2. Einwirkung auf den im Vakuum getrockneten Farbstoff.

Turnbullsblau mit	Zers.-Gesch. in Zahlen	anfängl. Farbe d. Zers.-Prod.	schließl. Farbe d. Zers.-Prod.	Bemerkung.
Kaliumhydroxyd	1	gelbbraun	gelbbraun	—
Kalkwasser	7	blau	grün	durch Kochen
Kalkmilch	4	violett	gelbbraun	durch Kochen
Barytwasser	3	grün	gelbbraun	—
Magnesiumoxyd	6	violett	gelbbraun	durch Kochen
Zinkoxyd	5	blau	gelbbraun	durch Kochen
Natriumkarbonat	2	gelbbraun	gelbbraun	—
Zinkkarbonat	8	blau	grün	durch Kochen
Cadmium-karbonat	9	blau	blaugrün	durch Kochen

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wirkten jetzt zersetzend nur die starken Alkalien und Karbonate, während die anderen, mit Ausnahme von Kalkwasser, Zink- und Cadmiumkarbonat die Zersetzung erst beim Kochen bewirkten. Die drei erwähnten Substanzen wirkten nun kaum mehr ein; es wurde selbst beim Kochen nur eine Farbenänderung nach grün erhalten. Nachdem das Turnbullsblau ein Jahr lang aufgehoben war, wurde wieder in der vorhergehenden Weise geprüft. Es trat nun nurmehr durch die Alkalien eine Zersetzung ein, welche auch technische Pariserblaue aufweisen.

Es wäre nun zu erklären, in welcher Weise das Zinkoxyd auf das Turnbullsblau einwirkt. Es wurde frischdargestelltes Turnbullsblau mit Zinkoxyd verrieben, abfiltriert und vollständig ausgewaschen. Das Filtrat ergab bei der Untersuchung, daß nichts gelöst worden war. Es mußte also der Säurerest noch in unlöslicher Form gebunden sein und sich im Niederschlage befinden. Bei Behandlung desselben mit verdünnter Salzsäure entstand nämlich sofort wieder ein Blau, da nun das Eisenhydroxyd wieder in Re-

aktion treten konnte. Es konnte somit der Ferrocyanrest nur an das Zink getreten sein. Nach dem Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Kaliumhydroxyd entstand beim Neutralisieren der Lösung ein Niederschlag von weißem Zinkferrocyanid. Es hat also das Zinkweiß auf das Turnbullsblau tatsächlich als Base gewirkt. Das nach Müller und Stanisch darin vorhandene extraradikale Ferroeisen wird bei dieser Zerlegung oxydiert und daher auch das Auftreten der braunen Färbung mit Zinkweiß erklärt.

Faßt man die Ergebnisse aus den Belichtungsversuchen der unausgemischten Turnbullsblaue und dem Verhalten derselben gegen Zinkoxyd zusammen, so erhält man folgendes:

1. Die Belichtungsversuche ergaben ein starkes Verblassen aller von mir frisch hergestellten Turnbullsblaue innerhalb eines Tages; ein Verhalten, das weder die lange ausgewaschenen oder getrockneten Turnbullsblaue, noch die Berlinerblaue bezw. Pariserblaue zeigen. Zinkoxyd zersetzt die, nach Hofmann mit einem Ueberschuß von Ferrosalzen hergestellten, Turnbullsblaue, während alle von mir aus gleichen Molekülen der Komponenten mittelst Wasserstoffsuperoxyd bezw. schwefliger Säure hergestellten Turnbullsbaue diese Erscheinung nicht zeigten. Diese Reaktion läßt allerdings keinen direkten Schluß auf das Vorhandensein des Ferricyanrestes im Turnbullsblau zu, doch zeigt auch sie, daß das von Hofmann unter Anwendung von überschüssigem Ferrosalz hergestellte Turnbullsblau nicht identisch mit den übrigen Turnbullsblauen und ebenfalls nicht mit den Berliner- und Pariserblauen ist.

Nur die Belichtungsversuche lassen den Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß im Turnbullsblau der Ferricyanrest angenommen werden darf. Da die Berliner- und Pariserblaue, welche den Ferrocyanrest enthalten, im Lichte sehr beständig sind, also das extraradikale Eisen sehr schwer reduziert wird, muß man im frischen Turnbullsblau bei der Lichtwirkung die Reduktion des intraradikalen Ferrieisens annehmen, um das so rasche Verblassen derselben erklären zu können. Nach dem sehr raschen Zurückgehen der Bleichung erhält man, wie gezeigt wurde, ein anderes

Blau, das nicht verblasst und das nur Berlinerblau sein kann, da es lichtbeständig ist, d. h. es ist bei der Dunkelreaktion nicht das extraradikale sondern das intraradikale Eisen nicht mehr oxydiert worden, also ein Ferriferrocyanid entstanden. Dies Verhalten rechtfertigt somit die Annahme, daß Turnbullsblau als Ferricyanferroverbindung existiert, jedoch nur beschränkte Zeit, da nach längerer Zeit Umlagerung in das Ferriferrocyanid stattfindet. Andererseits ergaben auch meine Versuche, daß das frische Turnbullsblau eine labile Verbindung ist und wie Hofmann zeigte, die Tendenz hat, in das stabile Berlinerblau überzugehen.

Anhang.

Ueber andere Cyaneisenfarbstoffe.

Die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure bilden noch mit einer Reihe von Metallen unlösliche meist schön gefärbte Verbindungen. Das verschiedene Verhalten der Cyaneisenblaue im Lichte mit und ohne Zinkweiß ließ es interessant erscheinen, das Verhalten der anderen Metallferro- bezw. Ferriverbindungen im Lichte mit und ohne Ausmischung kennen zu lernen. Legt man das Verhalten des Ferro- und Ferricyankaliums im Lichte zu Grunde, so kann man Schlüsse auf das Verhalten der zu untersuchenden Metallverbindungen ziehen. Zieht man außerdem nach Messner die Eigenschaften der Schwermetalle, welche in diesen verschiedenen Verbindungen vorhanden sind in Betracht, so wird man Unterschiede im Verhalten der meisten gegenüber den blauen Eisenverbindungen einerseits und ersterer unter sich andererseits erwarten dürfen.

Ueber die Art der Lichtreaktion des Ferricyankaliums in wässeriger Lösung berichtet schon 1871 Vogel, der hierüber genaue Versuche anstellte. Er fand, daß hiebei neben Blausäure Ferrocyankalium und lösliches Berlinerblau entsteht. Es treffen auf einen Teil entstandenes Blau sieben bis 25 Teile Ferrocyankalium und Cyan. Damit erklärt sich auch die olivgrüne Farbe, welche Ferricyankaliumlösung annimmt, wenn sie einige Zeit belichtet ist. Das lösliche Blau wird aber, da nur eine Pseudolösung vorhanden ist, nach einiger Zeit ausgeflockt. Diese Angabe Vogel's auf die Ferricyanide der Schwermetalle angewendet würde ergeben, daß daraus im Lichte Ferrocyanverbindungen entstehen unter gleichzeitiger Bildung eines Blaues, sodaß also bei allen Ferricyanmetallverbindungen im Lichte Blaufärbung zu erwarten sein dürfte.

Vogel erwähnt noch, daß am festen Ferricyankalium eine Lichtwirkung nicht zu beobachten war. Dagegen fand ich, daß festes, belichtetes Ferricyankalium oberflächlich blau geworden war. Beim Oeffnen der Flasche, in welcher es eingeschlossen war, wurde ein starker Geruch nach Cyan wahrgenommen. Die Bildung von Ferrocyankalium aus der Ferriverbindung deckt sich mit der Erscheinung der Reduktion der Ferrisalze im Lichte, welche im Blaudrucke praktische Anwendung findet. Allerdings findet da die Reaktion an dem extraradikalen Eisen statt, während bei den Ferricyaniden die Reduktion des intraradikalen Eisens erfolgt.

Das Verhalten der Alkaliferrocyanide im Lichte wurde schon in der Einleitung erwähnt. Jedenfalls sind die Ferricyanide empfindlicher gegen Belichtung als erstere. In beiden Fällen ist die Lichtwirkung eine weit kompliziertere, als die der Pariserblaue in Mischung mit Zinkweiß, da bei den Doppelcyaniden der Alkalien das zur Blaubildung nötige Eisen nur durch den Zerfall des Ferro- bezw. Ferricyanrestes entstehen kann.

Zuerst wurden Belichtungsversuche mit freien Säuren vorgenommen. Ausmischungen mit Zinkoxyd wurden unterlassen, da die dabei entstehenden Zinkverbindungen später für sich behandelt werden.

Infolge der Löslichkeit und des stark sauren Charakters dieser Verbindungen, gelangen diese Aufstriche nicht sehr gut, denn beide Säuren schlugen beim Aufstreichen durch das Papier hindurch und erteilten dem ganzen Papier Färbung. Ursprünglich war der Aufstrich mit Ferrocyanwasserstoffsäure weiß, derjenige der Ferricyanwasserstoffsäure gelbbraun. Beide färbten sich noch vor dem Belichten etwas blau bezw. gelbgrün. Obwohl sich nun beim Belichten der Ton im Ganzen änderte, d. h. auch unter dem schwarzen Karton eine Farbenänderung eintrat, so war die Lichtreaktion des nichtbedeckten Teiles doch sehr viel stärker. Beide Säuren waren schon nach 2 Stunden stark verblaut und nach drei Tagen war der Höhepunkt erreicht. Besonders stark zeigte sich bei der Forrocyanwasserstoffsäure die beschleunigende

Wirkung der Glasbedeckung. Der nicht mit Glas bedeckte Teil des Aufstriches war noch nicht verändert, als unter Glas das Blatt schon tief blau gefärbt war. Auch bei der Ferricyanwasserstoffsäure war diese Beobachtung zu machen, doch nicht so stark, wie bei der Ferrocyanwasserstoffsäure. Diese Lichtreaktionen sind, da sie durch Tafelglas verstärkt werden, wahrscheinlich nicht Wirkungen der kurzwelligen Strahlengebiete; auch können sie nur durch Zerfall des Ferro- bezw. Ferricyanrestes zu Stande kommen.

Die Belichtungsproben beider Säure zeigten allerdings schließlich diese Erscheinung nicht mehr, was von dem später erfolgtem Nachblauen der ganzen Aufstriche herrührt.

Anschließend an die Versuche mit den beiden freien Säuren wurden nun Aufstriche mit Ferro- bezw. Ferricyaniden des Zinkes, Kadmiums, Bleis, Silbers und Kupfers angefertigt. Es wurden Aquarellaufstriche sowohl mit, wie ohne Zinkweiß hergestellt und alle Proben zur gleichen Zeit an das Licht gebracht. Die Resultate der Belichtung finden sich in nachstehender Tabelle.

Ferro- bezw. Ferricyanverbindungen	Farbe v. d. Bel.	Zeitdauer	Veränd. dch. d Belicht.	Verhalten des Glases	Bemerkung.
Zinkferrocyanid	weiß	5 Std.	blau	U. Glas stärkere Wirkung	
		2 Tage	strkr.		
		14 Tage	„		
Zinkferrocyanid mit Zinkweiß	weiß	5 Std.	keine	Ganz eingegl.	ZnO verh. d. Blauen
		2 Tage	Veränd.		
		14 Tage	„		
Zinkferricyanid	gelb	5 Std.	blau	Unt. Glas schwächere Wirkung	
		2 Tage	„		
		14 Tage	gr-blau		
Zinkferricyanid mit Zinkweiß	gelb	5 Std.	verbl.	Ganz eingegl.	Zinkw. verh. d. Blauen
		2 Tage	„		
		14 Tage	„		
Kadmiumferrocyanid	weiß	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	etw. grün		
		14 Tage	„		
Kadmiumferrocyanid mit Zinkweiß	weiß	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	etw. grün		
Kadmiumferricyanid	gelb	5 Std.	grün	Unt. Glas schwächere Wirkung	
		2 Tage	blau		
		14 Tage	„		
Kadmiumferricyanid mit Zinkweiß	gelb	5 Std.	k. Wirkg.	Unt. Glas schwächere Wirkung	Zinkw. verh. d. Verblauen
		2 Tage	etw. verbl.		
		14 Tage	st. verbl.		
Bleiferrocyanid	weiß	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	etw. Gelbst.		
Bleiferrocyanid mit Zinkweiß	weiß	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	„		

Ferro- bezw. Ferricyanverbindungen	Farbe v. d. Bel.	Zeitdauer	Veränd. dch. d. Belicht.	Verhalten des Glases	Bemerkung.
Bleiferricyanid	gelb	5 Std.	blau	Ganz eingegl.	
		2 Tage	strk. blau		
		14 Tage	„		
Bleiferricyanid mit Zinkweiß	gelb-braun	5 Std.	verbl.	Ganz eingegl.	Zinkw. verh. d. Verblauen
		2 Tage	„		
		14 Tage	„		
Kupferferro-cyanid	rot-braun	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	„		
Kupferferro-cyanid mit Zinkweiß	rot-braun	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	„		
Kupferferri-cyanid	gelb-braun	5 Std.	rotbraun	Ganz eingegl.	
		2 Tage	strkr. rotbr.		
		14 Tage	„		
Kupferferri-cyanid mit Zinkweiß	gelb-braun	5 Std.	rotbraun	eingegl. Teil etw. dunkler	
		2 Tage	stk. rotbr.		
		14 Tage	„		
Silberferro-cyanid	weiß-blaust.	5 Std.	vergrünen	unt. Glas nur grün, in der Luft schwarz	
		2 Tage	Schwärzg.		
		14 Tage	„		
Silberferro-cyanid mit Zinkweiß	weiß	5 Std.	l. Schwrzg.	der bedeckte Teil schwächer	
		2 Tage	st. Schwrzg.		
		14 Tage	„		
Silberferricyanid	rot-gelb	5 Std.	k. Wirkg.	Ganz eingegl.	
		2 Tage	„		
		14 Tage	l. Schwrz.		
Silberferricyanid mit Zinkweiß	gelb-braun	5 Std.	etw. verbl.	unt. Glas stärker	
		2 Tage	l. Schwrz.		
		14 Tage	st. Schwrz.		

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war bei allen Proben schon nach 5 Stunden eine so starke Veränderung eingetreten, daß man ein Bild von der weiteren Entwicklung gewinnen konnte. Die bei den nicht mit Zinkweiß gemischten Farbstoffen beobachteten Verfärbungen gingen mit alleiniger Ausnahme des Ferricyankupfers nach Blau. Es trat also auch hier die komplizierte Lichtwirkung durch Zerfall der komplexen Radikale ein. Ferner waren es mit Ausnahme des Zinkferrocyanides nur Ferricyanide, welche eine Blaufärbung ergaben. Je nach der Stärke des Aufstriches waren die Färbungen rein blau bis grün. Am stärksten war die Einwirkung beim Zinkferricyanid, das einen dunkelblauen Ton annahm. Ein mit demselben bestrichenes Papier ergab mit einer photographischen Platte ein blaues Positiv. Das überschüssige Ferricyanid wurde mit Ammoniumoxalat entfernt. Weniger stark war die Bildung von Blau bei Kadmiumferricyanid und Bleiferricyanid. Ueberraschend war dagegen die Einwirkung des Zinkweißes bei Zinkferro- und Ferricyanid sowie bei Bleiferricyanid, indem es das Auftreten der Blaufärbung verhinderte, bei Kadmiumferricyanid stark beschränkte. Die Ausmischungen verblassten in diesem Falle nur, was man als Reduktion zur Ferroverbindung auffassen muß. Das Zinkweiß äußert also in diesen Fällen schützende Wirkung. Eine Ausnahme von diesen Farbstoffen macht wie erwähnt das Kupferferricyanid, das weder unausgemischt noch im Zinkweiß durch Lichtwirkung geblaut, sondern nur zu Ferrocyankupfer reduziert wird. Es zeigt also die Reduktion von Ferriverbindung zu Ferroverbindung am reinsten. In der Zinkweißausmischung erfolgte schon nach 5 Stunden vollständige Reduktion zu rotem Ferrocyanid, ohne Zinkoxyd erfolgte diese Reduktion viel langsamer. Bei weiterem Belichten trat auch Reduktion des bedeckten Teiles ein, weshalb die betreffende Tafel der Ausmischung mit Zinkweiß von dem ursprünglichen braunen Ton nichts mehr erkennen ließ. Am beständigsten zeigte sich merkwürdiger Weise unter den Ferricyaniden das Silberferricyanid im nicht ausgemischten Zustande. Erst nach 14 Tagen trat an der Berührungsstelle von Farbstoff und Papier ein leichtes

Schwärzen auf. Dagegen wurde die Ausmischung mit Zinkweiß rasch grau, besonders unter Glas.

Das Silberferrocyanid zeigte unter Glas eine Grünfärbung, während in der Luft starke Schwarzfärbung eintrat. Der ursprüngliche Aufstrich hatte etwas Blaustich, welcher unter dem schwarzen Karton noch zunahm und wahrscheinlich von etwas Eisen herrührt. Die Zinkweißausmischung zeigte nach dem Belichten auch Schwärzung, doch war unter Glas die Einwirkung weit schwächer. Bei beiden Silberverbindungen führte die Reduktion bis zur Ausscheidung von Silber.

Es zeigten somit diese Verbindungen Reduktion im Lichte, einige zu Blau und die anderen zu Ferroverbindungen. Dagegen ergaben die weißen Ferrocyanide von Zink und Blei sowie das rote Kupferferrocyanid innerhalb der gewählten Versuchszeit weder für sich, noch in Mischung mit Zinkweiß Veränderung im Lichte. Von den bunten, in der Malerei verwendeten Cyaneisenfarbstoffen ist also allein das Ferrocyankupfer (Florentiner Braun) im Zinkweiß im Lichte relativ sehr haltbar. Daß es dagegen ohne Zinkweiß nicht so haltbar ist, wie die technischen Pariserblaue geht daraus hervor, daß es wie A. Eibner ermittelte im Aquarellaufstrich nach 6—7 Monaten beträchtlich vergrünt.

Die zum Ferrocyankupfer führende Wirkung des Lichtes auf Mischungen von Ferricyankupfer mit Zinkweiß rechtfertigt die Annahme, daß bei der Lichtwirkung auf Turnbullsblau der Ferricyanrest reduziert wird.